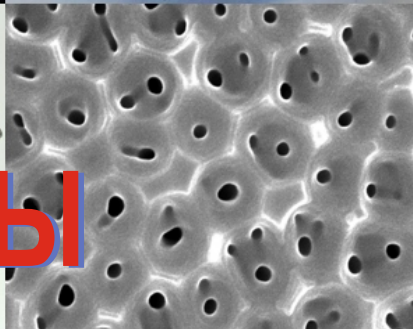
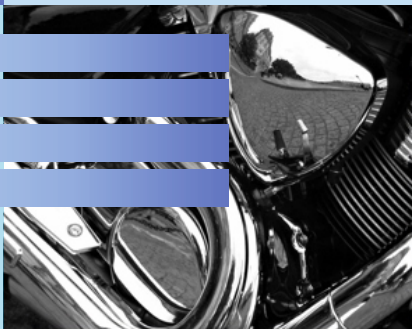


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Учреждение образования
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

22–23
декабря
2015 г.



МАТЕРИАЛЫ

5-го Республиканского научно-технического семинара

СОЗДАНИЕ НОВЫХ
И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ДЕЙСТВУЮЩИХ
ТЕХНОЛОГИЙ И ОБОРУДОВАНИЯ НАНЕСЕНИЯ
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ И ИХ ЗАМЕЩАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ



Минск

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»



5-й Республиканский научно-технический семинар

**«СОЗДАНИЕ НОВЫХ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ
ДЕЙСТВУЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ И ОБОРУДОВАНИЯ
НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ И ИХ ЗАМЕЩАЮЩИХ
ПОКРЫТИЙ»**

22–23 декабря 2015 г.

МАТЕРИАЛЫ СЕМИНАРА

г. Минск

УДК 502.174.1:621.357.74:005.745(06)

ББК 34.663я73

C58

Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий : материалы 5-го Республиканского научно-технического семинара, Минск, 22–23 декабря 2015 г. – Минск : БГТУ, 2015. – 129 с.

ISBN 978-985-530-479-2

Сборник составлен по материалам докладов 5-го республиканского научно-технического семинара. В представленных материалах отражены современные технологии нанесения гальванических покрытий и других технологических составляющих процесса, разработки создания нового и модернизации действующего гальванического оборудования, его составных частей, альтернативные процессы нанесения защитных, декоративных и функциональных покрытий. В докладах рассмотрены актуальные проблемы переработки, утилизации и регенерации сточных вод, шламов гальванических производств и технологии очистки воздуха, мониторинг и технико-экономический анализ гальванического производства.

Сборник рассчитан на использование работниками и научными сотрудниками, занимающимися вопросами в области гальванотехники и обработки поверхности, аспирантами и студентами соответствующих специальностей.

Рецензент:

заместитель начальника отделения технологий машиностроения и металлургии ГНУ «Объединенный институт машиностроения»
НАН Беларуси, д-р техн. наук, профессор А.А. Шипко

Редакционная коллегия:

Главный редактор	проф., канд. хим. наук И.М. Жарский
Члены редколлегии:	проф., д-р техн. наук О.Б. Дормешкин
	доц., канд. техн. наук А.А. Черник

ISBN 978-985-530-479-2

© УО "Белорусский государственный
технологический университет", 2015

ОРГКОМИТЕТ

Председатель

ЖАРСКИЙ И.М. – ректор Белорусского государственного технологического университета, профессор

Члены оргкомитета

ВИТЯЗЬ П.А. – руководитель аппарата НАН Беларуси, академик

ВОРОБЬЕВА Т.Н. – д-р хим. наук, профессор кафедры неорганической химии БГУ

ГАЕВСКАЯ Т.В. – директор НИИ Физико-химических проблем БГУ, канд. хим. наук

ДОМОТЕНКО Ф.А. – генеральный директор ОАО «МТЗ»

ДОРМЕШКИН О.Б. – проректор по научной работе БГТУ, профессор, д-р техн. наук

КАТЕРИНИЧ Д.С. – генеральный директор ОАО «Минский автомобильный завод»

КИСТЕНЬ М.Н. – директор ОАО «УПНР»

КОНСТАНТИНОВ В.М. – д-р техн. наук, доц., зав. кафедрой Материалы в машиностроении БНТУ

КУКАРЕКО В.А. – д-р ф-м. наук, начальник «Центра структурных исследований и трибо-механических испытаний материалов и изделий в машиностроении» ГНУ ОИМ НАН Беларуси

ЛАЗОВСКИЙ А.В. – директор ООО «Стеклопласт», г. Гродно

ЛАЗОВСКИЙ С.В. – главный инженер РУП «БелГПИ»

ЛОСЬ А.И. – начальник проектно-технологического бюро отдела защитных покрытий управления главного технолога МТЗ

ПАНТЕЛЕЕНКО Ф.И. – первый проректор Белорусского национального технического университета, член-корреспондент НАН Беларуси

ПРОКОПЧУК Н.Р. – зав. кафедрой ТНС и ППМ БГТУ, член-кор., д-р техн. наук

ХМЫЛЬ А.А. – проректор Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, д-р техн. наук, профессор

ШИПКО А.А. – заместитель начальника ГНУ «Объединенного института машиностроения» НАН Беларуси, д-р техн. наук

ШУМИЛО В.С. – генеральный директор ОАО «Атлант»

ЧЕРНИК А.А. – зав. кафедрой Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ, канд. хим. наук

ЧЕРНИК Е.О. – зав. сектором ИВОНД

А.А. Хмыль, проф., д-р техн. наук;
Л.К. Кушнер; Н.В. Богуш;
И.И. Кузьмар, канд. техн. наук
(БГУИР, г. Минск)

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ СЕРЕБРО–ОКСИДЫ РЕНИЯ

Изучено влияние нестационарных режимов электролиза и ультразвуковых колебаний на состав, структуру и функциональные свойства покрытий серебро – оксиды рения. Электроосаждение проводили из дицианоаргентатного электролита серебрения (состав, г/л: дицианоаргентат калия -20, рениевокислый аммоний – 1-5, нитрат аммония - 15, триэтаноламин – 2) при различных условиях осаждения - без и с перемешиванием электролита магнитной мешалкой, а также при воздействии ультразвуковых колебаний интенсивностью 0,19-1,28 Вт/см².

Для электроосаждения использовали оборудование, разработанное при выполнении заданий 3.2.05 и 3.2.06 ГПНИ «Механика, техническая диагностика, металлургия», подпрограмма «Гальванические технологии и оборудование» в 2011-2015 г.г. (рисунок 1).



Рисунок 1 – Лабораторное оборудование для формирования электрохимических покрытий: источник нестационарного электролиза и ультразвуковая ванна

В результате проведенных исследований установлено влияние концентрации соединений рения и условий осаждения на кинетические закономерности процесса формирования композиционных покрытий на основе серебра.

Значения стационарных потенциалов сдвигаются в сторону отрицательных значений с увеличением концентрации оксидов рения в растворе, при этом величина катодной поляризации снижается, а предельного тока увеличивается.

Наибольший эффект оказывается на катодный процесс при концентрации перрената аммония 1 г/л, дальнейшее увеличение концентрации до 5 г/л менее эффективно как в условиях перемешивания, так и без него (рисунок 2).

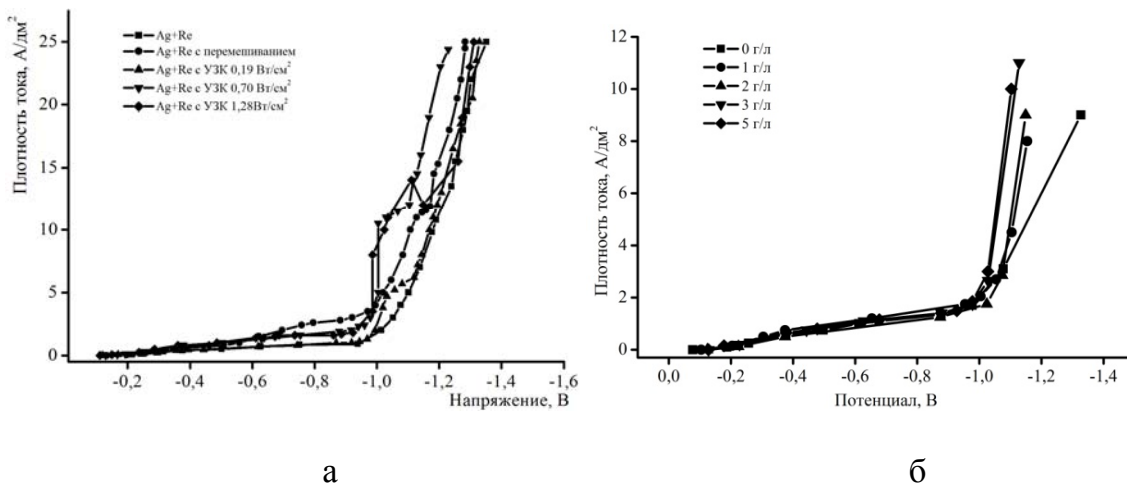


Рисунок 2 – Вольтамперные характеристики процесса формирования покрытий на основе серебра: а – при различных условиях осаждения; б – при различной концентрации рениевокислого аммония, осаждение с перемешиванием

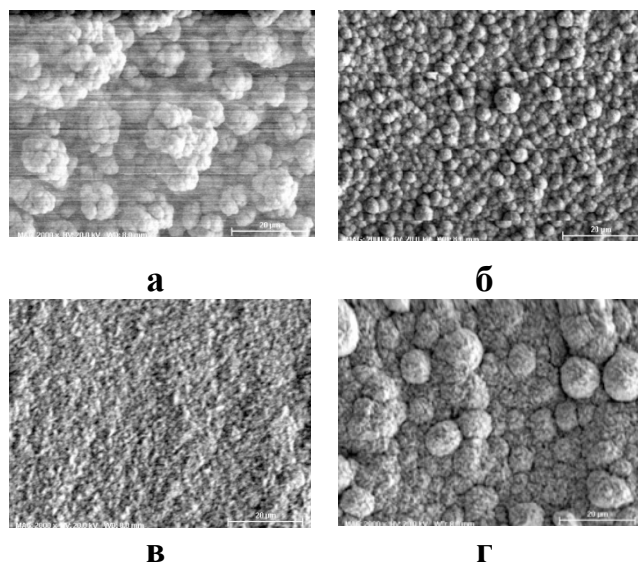
Предполагаем, что при соосаждении серебра с рением образование сплава не происходит, т.е. рений не растворяется в серебре и химически с ним не взаимодействует, и рений присутствует в пленке главным образом в форме оксидов ReO_x . Совместное использование нестационарных режимов электролиза и ультразвука позволяет подобрать условия осаждения, способствующие увеличению содержания рения в КЭП, улучшению структуры и свойств осадков (таблица 1, рисунок 2).

Проведенные исследования показали, что применение ультразвука интенсивностью 0,19-1,28 W/cm^2 позволяет повысить микротвердость на 12-38 % по сравнению с полученными при таком же режиме реверсированного тока, но с использованием механического перемешиванием, а по сравнению с покрытиями, полученными на постоянном токе – в 1,5-2 раза. При этом коэффициент трения лучше у покрытий, сформированных без применения ультразвука.

Таблица 1 - Состав покрытий серебро - оксиды рения, полученных при различных условиях электролиза

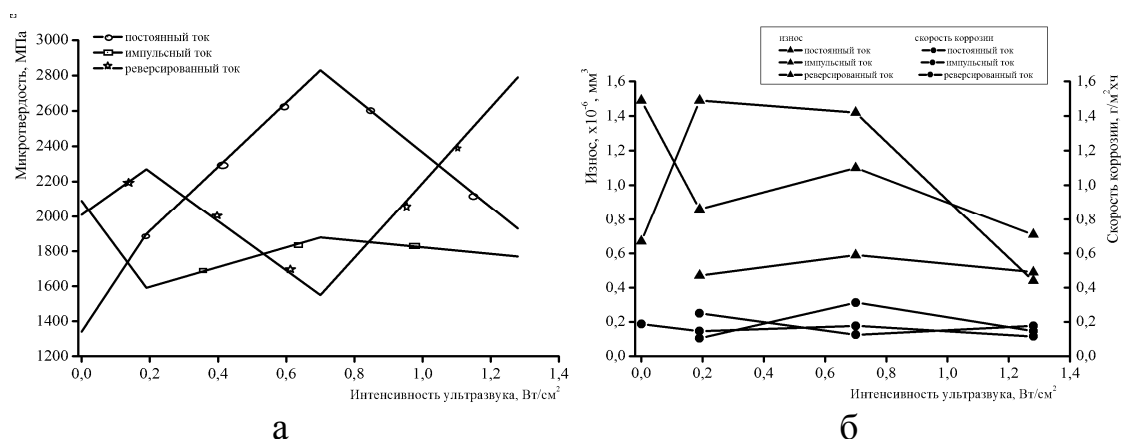
Вид тока	I, Вт/см ²	C norm. wt. %		
		Ag	O	Re
постоянный	без перемешивания	97,91	2,09	0
	с перемешиванием	97,59	1,72	0,69
	0,19	98,27	1,37	0,35
	0,7	98,07	1,85	0,09
	1,28	98,24	1,51	0,25
импульсный	0,19	98,11	1,89	0
	0,7	99,22	0,77	0
	1,28	98,86	1,14	0
реверсированный	0,19	99,15	0,85	0
	0,7	99,22	0,71	0,07
	1,28	99,33	0,67	0

Оптимизированы нестационарные режимы электролиза и интенсивность ультразвука для формирования композиционных покрытий на основе серебра и оксидов рения с улучшенными микротвердостью, износо- и коррозионной стойкостью, низкими коэффициентом трения и пористостью, обеспечивающие экономию драгметаллов и высокую надежность работы высоковольтных электрических контактов.



а – постоянный ток с перемешиванием, б – постоянный ток с ультразвуком I=0,19 Вт/см², в – импульсный ток с ультразвуком I=0,7 Вт/см², г – реверсированный ток с ультразвуком I=1,28 Вт/см²

Рисунок 3 – Влияние условий электроосаждения на структуру покрытий серебро – оксиды рения



**Рисунок 4 – Влияние условий электроосаждения
процесс формирования и свойства функциональных
электрохимических покрытий серебро – оксиды рения**

Предложено использовать реверсированный ток с параметрами: частота 9,1 Гц, соотношение длительности прямого и обратного импульсов 100:10 мс, интенсивность ультразвука 0,7 Вт/см², которые позволяют формировать покрытия серебро – оксиды рения, имеющие 0,7 масс. % Re, высокую микротвердость, низкую скорость коррозии, хороший внешний вид.

УДК 621.791.92В.А.

Стефанович, доц., канд. техн. наук;

С.В. Борисов; А.В. Стефанович (БНТУ, г. Минск)

ЛЕГИРОВАНИЕ НАПЛАВЛЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ХРОМОМ, НИКЕЛЕМ И МЕДЬЮ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ БОРИРОВАННОЙ ПРОВОЛОКИ

Процесс производства сварочной проволоки включает следующие этапы: волочение заготовки до требуемого размера, отжиг для снятия наклепа, химическое травление в серной кислоте для удаления окалины, гальваническое меднение.

При химическом травлении сварочная проволока протягивается через раствор серной кислоты с помощью специальных барабанов, изготовленных из коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т. Скольжение сварочной проволоки по специальным канавкам шириной 6 мм вызывает износ рабочей поверхности барабана, что требует частой реставрации. Обычно реставрацию барабанов осуществляют аргоннодуговой наплавкой изношенных поверхностей с использованием присадочной проволоки из стали 12Х18Н10Т. Низкая твердость данной стали не позволяет увеличить ресурс работы барабанов между реставрациями.

Использование борированной проволоки из коррозионностойкой стали 06X19H9T для наплавки канавок барабана повысило ресурс работы барабана, однако в наплавленном покрытии наблюдаются участки питтинга. Это связано с распределением хрома и никеля в структуре наплавленного покрытия [1]. Хром неравномерно распределяется по сечению дендрита и в твердой фазе: дендриты, состоящие из аустенита, содержат меньшее количество хрома 12,92 - 14,49%, чем исходная сталь 06X19H9T, что обуславливает снижение коррозионной стойкости. Никель по структуре распределяется более равномерно и изменяется в пределах 8-9,5%. Повышение коррозионной стойкости наплавленных покрытий возможно дополнительным легированием их хромом, никелем и медью [2].

Коррозионная стойкость сплавов определяется правилом Таммана, в соответствии с которым скачкообразное повышение коррозионной стойкости сплава происходит при наличии коррозионноустойчивых атомов в сплаве равной $n/8$, где n – целое число (1, 2, 3). При легировании хромом скачкообразное повышение коррозионной стойкости происходит при содержании 11,8% масс. хрома (имеют в решетке $1/8$ атомов хрома); 23,7% масс (соответствует $2/8$ атомных доли хрома в твердом растворе), а также при содержании хрома не менее 18%. Поэтому для наплавленных покрытий, полученных из борированной проволоки с минимальным содержанием хрома $>18\%$ и $>23,7\%$ необходимо дополнительно ввести 6% и 11% хрома соответственно.

Расчеты показывают, что для дополнительного введения 6 и 11% хрома в наплавленное покрытие, необходимо на композиционный электрод диаметром 2 мм нанести слой гальванического хрома толщиной 35 и 65 мкм соответственно. При легировании никелем скачкообразное повышение коррозионной стойкости происходит при введении в сплав 13,5% ($n=1$) и 27% ($n=2$) никеля. Поэтому для получения никеля в наплавленном покрытии $>13,5\%$ и $>27\%$ необходимо дополнительно ввести 5 и 17% никеля соответственно и на композиционный электрод диаметром 2 мм нанести слой гальванического никеля толщиной 30 и 90 мкм. Для легирования медью наплавленного покрытия в пределах 3,5-5% на проволочный электрод диаметром 2мм необходимо гальванически осадить медь толщиной 16–23 мкм.

Наплавленные покрытия повышенной коррозионной стойкости, дополнительно легированные никелем, хромом и медью, получали из композиционных электродов с гальваническими покрытиями: меди 25 мкм, никеля 20 мкм и хрома 35 мкм.

В результате выполненных исследований по распределению элементов в наплавленных покрытиях установлено, что количество хрома колеблется в следующих пределах: в центре дендрита >19%; на краю дендрита >20%; в твердой фазе >30%. Распределение никеля практически равномерное по структуре и находится в пределах 13,34-14,96%. Медь в структуре распределяется равномерно и изменяется в количествах 3,37-4,42%.

На основе данных по распределению элементов в наплавленных покрытиях определены коэффициенты усвоения легирующих элементов из проволочного электрода в наплавленное покрытие, которые составляют: для хрома и никеля 95-100%, меди – 67-70%.

Исследование структуры наплавленных покрытий показало, что при дополнительном легировании хромом количество эвтектики в структуре увеличивается и это приводит к повышению твердости и износостойкости наплавленных покрытий. Наплавленные покрытия, дополнительно легированные хромом, никелем и медью не склонны к межкристаллитной коррозии и обладают коррозионной стойкостью в серной кислоте на уровне стали 12Х18Н10Т.

ЛИТЕРАТУРА

1 Стефанович А.В. Исследование структуры и свойства наплавленных покрытий, полученных из проволоки, предварительно подвергнутой химико-термической обработке./А.В. Стефанович //В кн. Металлургия. Минск, 2011 – Ч.2 с. 179-188.

2 Химушин Ф.Ф., Нержавеющие стали/ Ф.Ф. Химушин. М.: Металлургия, 1987. 798с.

УДК 621.702

П.С. Гурченко, д-р техн. наук; И.А. Булойчик мл. науч. сотр.
(БНТУ, г. Минск)

РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ДИФфуЗИОННОГО ЦИНКОВАНИЯ В ЦИКЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ КРЕПЕЖНЫХ ИЗДЕЛИЙ

В большинстве случаев, нанесение защитных покрытий на детали производится непосредственно после окончательной термообработки деталей. Стандартные операции термической обработки заключаются в обеспечении ряда циклов нагрев - охлаждение с целью формирования структуры, обеспечивающей необходимые эксплуатационные характеристики изделия и могут составлять значительную часть себестоимости изделия. В данном случае антикоррозионную обработ-

ку производят с применением технологий электролитического цинкования после окончательных операций термической обработки. Однако, при реализации данных технологий на производстве значительные затраты идут на разработку систем очистки и регенерации отходов, от данного типа производств, что влечет за собой дополнительные экономические потери. Альтернативным способом антикоррозионной защиты на основе цинка является термодиффузионное цинкование в порошковых насыщающих средах (ТДЦ). Преимущественной особенностью способа ТДЦ является возможность совмещения с рядом операций термической обработки деталей (замена отпуска), что ведет к снижению затрат на термическую и антикоррозионную обработку изделий [1, 2].

Анализ термической обработки ряда деталей автотракторной техники показал, что перспективными для использования ТДЦ в качестве завершающей операции термической и антикоррозионной обработки являются не только упругие термоупрочняемые элементы, но так же ряд стальных деталей, изготавливаемых из конструкционных марок сталей [3]. С учетом особенностей условий эксплуатации, наибольший интерес представляет обработка ряда крепежных элементов способом ТДЦ после предварительного термического упрочнения закалкой. На основании проведенного анализа номенклатуры крепежных элементов ОАО “МАЗ” для замены отпуска процессами термодиффузионного цинкования наиболее подходят крепежные элементы, изготовленные из нелегированных либо низколегированных марок сталей не склонных к отпускной хрупкости, отпускаемых по стандартной технологии при температурах, сопоставимых с температурами реализации стандартных режимов ТДЦ. Согласно программам термической обработки предприятия ОАО “МАЗ”, для разработки технологии совмещающей процессы нанесения антикоррозионных диффузионных слоев способом ТДЦ с общим циклом термической обработки деталей машин, наиболее подходящими являются детали, обрабатываемые в соответствии с режимами, представленным в таблице 1.

Таблица 1 – Режимы термической обработки крепежных изделий ОАО МАЗ

№ Прог.	Материал (Сталь)	Термообработка °С				HRC
		закалка	время, мин.	отпуск	время, мин.	
1	20Г2Р, 30Г1Р	850±10	45	460±5	50	32-39
4	40Х	850±10	45	430±5	50	39-46
7	35	840±10	40	480±5	50	32-38

На рисунке 2 представлено графическое представление режима окончательной термической обработки крепежных элементов из стали 40Х, включающее замену стандартной операции “отпуск” процессом ТДЦ.

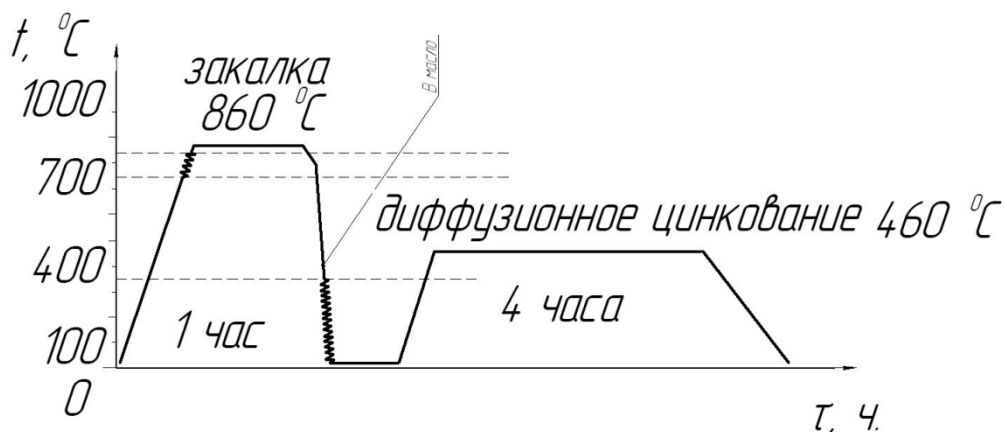


Рисунок 2 – Схема обработки крепежных элементов с учётом использования диффузионного цинкования после предварительного термического упрочнения

Разработанная технология совместной термической и антикоррозионной обработки крепежных элементов, представленная на рисунке 3, позволяет получать диффузионный слой цинка в поверхностной зоне крепежного элемента с формированием тростосорбитной структуры в сердцевине изделия (рисунок 4).

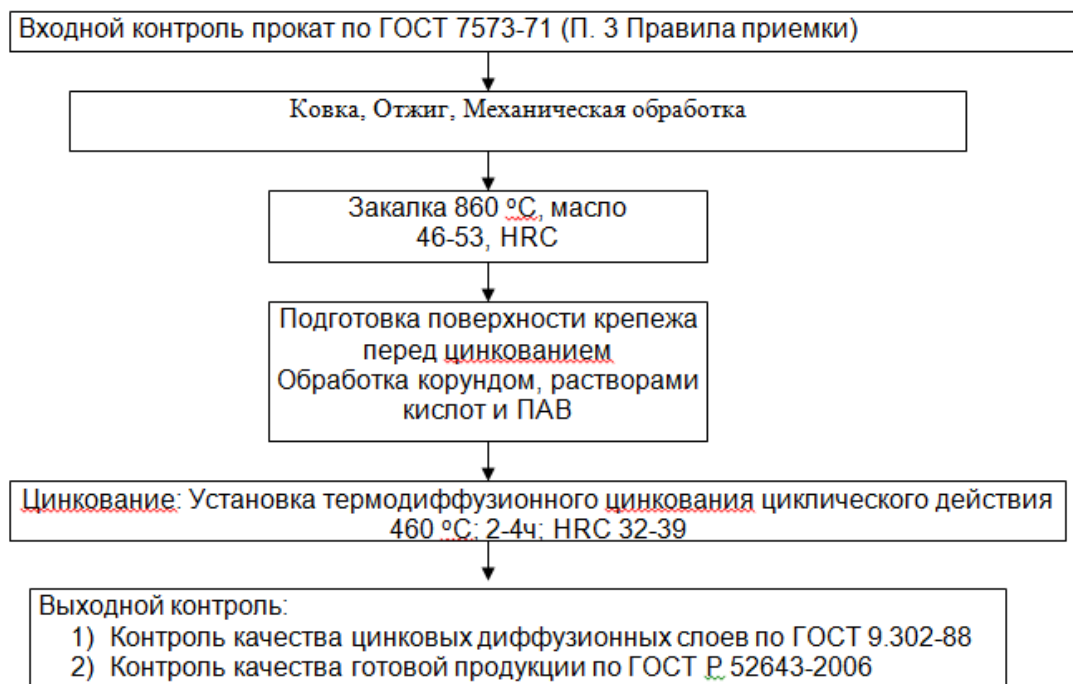
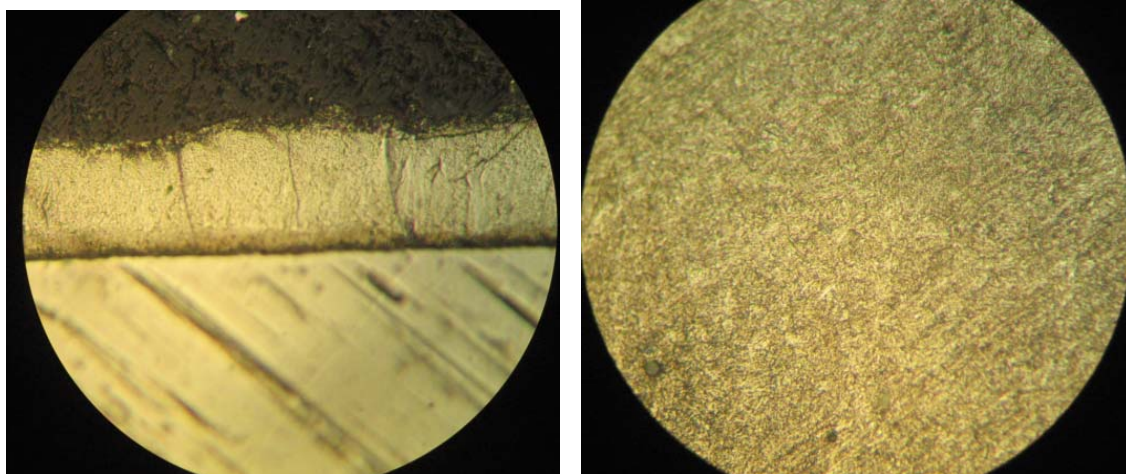


Рисунок 3 - Блок-схема техпроцесса изготовления крепежных изделий совместно с процессом термодиффузионного цинкования



а)

б)

а) Микроструктура цинкового интерметаллидного диффузионного слоя, сформированного на мартенситной основе крепежного элемента
hсл. – 40 мкм, X 1000;

б) Микроструктура сердцевины обработанного по разработанной технологии крепежного элемента, представляющая тростосорбит отпуска твердостью 38 HRC X1000

Рисунок 4 – Микроструктурный анализ крепежа Болт М16х110 10.9

По результатам циклических коррозионных испытаний стойкость крепежных элементов изготовленных в соответствии с представленной технологией составляет 240 часов до начала разрушения стальной основы (рисунок 5).



Рисунок 5 – Поверхность образцов с диффузионным цинковым слоем (А) и электролитическим цинковым покрытием (Б) после 240 часов испытаний в камере соляного тумана

Разработанная технология совместной термической и антикоррозионной обработки крепежных элементов позволяет снизить производственные затраты на обработку ряда крепежных элементов из конструкционных марок сталей за счет формирования антикоррозионного

покрытия и требуемых эксплуатационных свойств изделий в одну технологическую операцию.

ЛИТЕРАТУРА

1 Константинов В.М., Булойчик И.А. Some aspects of sherardizing implementation during anticorrosive defence of heat-treated metal parts. IOP Conference Series. Materials Science and Engineering 71/012063. 2015.

2 Булойчик И.А. Реализация процессов термодиффузионного цинкования при антикоррозионной защите термообработанных стальных изделий, 12-я международная научно-техническая конференция «Наука - образованию, производству, экономике», Минск 2014 том 1, С. 363.

3 Константинов В.М., Гурченко П.С., Булойчик И.А. Разработка совмещенного процесса термической и антикоррозионной обработки стальных деталей автотехники, Международная научно-техническая конференция «Инновации в машиностроении-2014, Минск 2014 том 3, С. 384-387.

УДК 621.315.592

А.Г. Смирнов, проф., д-р техн. наук
(БГУИР, г. Минск)

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ ДИСПЛЕЙНЫХ И ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Актуальность исследований эффектов и явлений в наноструктурированных материалах обусловлена, с одной стороны, значительным вниманием мирового научного сообщества к данной тематике, а, с другой стороны, общими мировыми тенденциями в развитии современных технологий. Сегодня практически все индустриально развитые страны мира активно осваивают 6-й технологический уклад, в котором нанотехнологии играют основную роль [1]. Его основу составляют нанотехнологии и наноматериалы разработкой и использованием которых занимаются все страны, претендующие на позиции мировых лидеров. Поэтому сейчас бурно развиваются такие новые перспективные направления знаний, как оптоэлектроника, наноэлектроника, нанофотоника, спинтроника и др.

К настоящему времени разработано и исследовано достаточно большое количество структур, приборов и устройств на основе наноматериалов, в частности, анодного оксида алюминия или кремния, полученных методом электрохимического оксидирования без использования литографических процессов. В то же время вопросы формирования этими же методами металлических наноструктур с уникальным набором электрооптических свойств остаются недостаточно изученными. Так, например, в настоящее время наблюдается высокий интерес к оптически прозрачным электропроводящим покрытиям, широко применяемым в разнообразной портативной электронной аппаратуре, дисплеях всех типов, «умных окнах», солнечных элементах и, с недавних пор, в элементах и устройствах оптоэлектроники и нанофотоники. Сферы промышленного использования таких материалов продолжают стремительно расширяться и включают в себя крупноформатные телевизоры и системы типа “hometheatre” высокого разрешения на основе жидкокристаллических, плазменных или OLED-технологий. На основе этих же материалов и технологий производится огромное количество разнообразных портативных и мобильных электронных устройств, включая компьютеры планшетного типа iPOD, iPAD, GPS-навигаторы, мобильные телефоны и др. Наблюдается также увеличение спроса на электрохромные стекла с низким тепловым излучением и низким энергопотреблением с контролируемым уровнем пропускания солнечного света [2]. Нами достигнуто получение однородных пленок алюминия с толщинами от 50 до 1500 нм на стеклянных подложках размером 60x48 мм. Для этого использовали метод магнетронного распыления алюминиевой мишени чистотой 99,99% с рабочим давлением в камере $3 \cdot 10^{-3}$ Па, при этом скорость осаждения составляла $1,5 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$. Поверхность осажденной пленки алюминия анализировали по микрофотографиям, полученным методом электронной микроскопии.

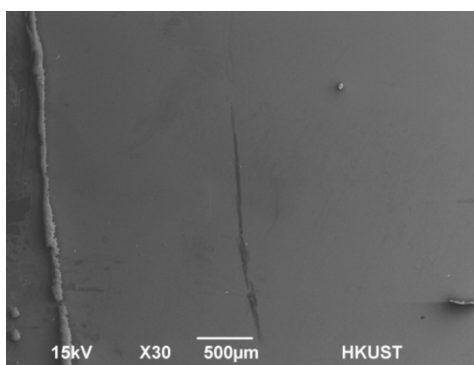


Рисунок 1 – Микрофотография поверхности пленки алюминия

Оценить однородность поверхности можно по микрофотографии, приведенной на рисунке 1. Наличие на поверхности различных включений свидетельствует о некачественной подготовке и отмывке стекол или нахождении примесных частиц в процессе напыления. Это является критичным для последующего процесса получения однородных по площади наносетчатых пленок, поэтому подготовка стекол и процесс напыления алюминия является исключительно важным. В соответствии с описанными режимами осаждения алюминиевой пленки на стеклянную подложку нами получены пленки алюминия с размерами зерен 114 - 210 нм (рис. 2).

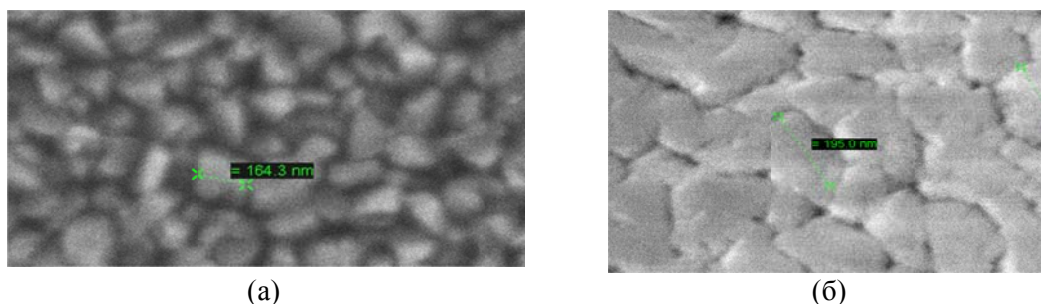
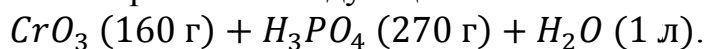


Рисунок 2 – Микрофотография поверхности пленки алюминия размером зерен 114 – 160 нм (а) и 150 – 200 нм (б)

Как видно из рисунка 2, размер зерна достаточно однороден при выбранных условиях напыления и может варьироваться от 114 нм до 200 нм.

Анализ экспериментальных результатов позволяет выявить зависимость между размером ячейки наносетчатой алюминиевой пленки и напряжением анодирования U . Размер ячеек наносетчатых алюминиевых пленок пропорционален приложенному напряжению с коэффициентом пропорциональности k , равном приблизительно 2,5 [3]. Нами проведен процесс анодирования на пленке алюминия толщиной 1500 нм, нанесенной на стеклянную подложку, в 2%-ом водном растворе винной кислоты $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)_2$. Площадь образца, на котором формируется пористый оксид, составляла 3,45 см². Выбор раствора данной органической кислоты в качестве электролита определяется ее низкой коррозионной способностью, которая позволяет проводить анодирование при высоких значениях напряжения и малых токах для получения большого диаметра пор наносетчатых алюминиевых пленок. Для проведения анодирования электролит охлаждали до 4–6°C, помещая стакан с электролитом в ванночку со льдом. Процесс анодирования проводили в комбинированном режиме, значение тока к моменту формирования наносетчатой алюминиевой пленки составляло 11 мА, напряжения – 240 В. Поверхность образца предварительно обезжиривали и промывали дистил-

лированной водой. Держатель с закрепленным на нем образцом погружали в охлажденный раствор винной кислоты. Первую стадию анодирования проводили в гальваностатическом режиме, при этом максимальное значение тока ограничивали на уровне 8 мА. Достигнув значения напряжения 200 В, процесс прерывали. За это время (приблизительно 500 с) на образце образовывался слой плотного оксида алюминия толщиной примерно 200 нм. Затем образец промывали дистиллированной водой, высушивали и наносили лак по периметру образца, который погружается в раствор. Лак тщательно высушивали. На второй стадии анодирования значение тока увеличивали с 8 мА до 11 мА. Напряжение возрастало с 200 В до 240 В, затем устанавливали потенциостатический режим, ограничивая дальнейший рост напряжения. Длительность процесса формирования наносетчатой алюминиевой пленки составила 300 с, что является достаточным для контролируемого момента завершения процесса. Процесс анодного окисления проводили при интенсивном перемешивании электролита для обеспечения дополнительного транспорта продуктов реакции к поверхности образца, что приводит к более равномерному анодированию по всей поверхности. После промывки в дистиллированной воде и удаления лака с поверхности образца, стравливали оксид алюминия в травителе следующего состава:



Процесс травления проводили в вытяжном шкафу. Травитель нагревали до температуры 60–65°C в стеклянной емкости и травили в течение 4–5 мин. После травления образец несколько раз промывали в дистиллированной воде в ультразвуковой ванне, затем образец просушивали в термопечи.

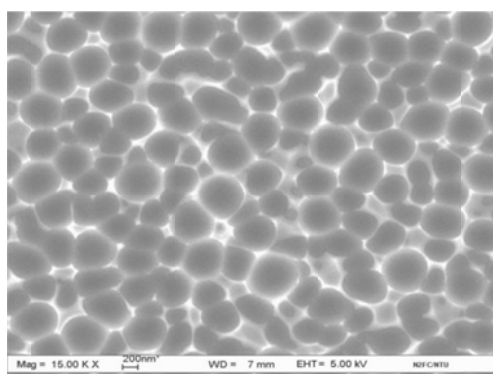


Рисунок 3 – Микрофотография наносетчатой алюминиевой пленки с максимальным размером ячеек 600 нм

Полученная нами наносетчатая алюминиевая пленка с максимальным размером ячеек 600 нм (рис. 3), отличается от структур с меньшим размером ячеек разбросом их размеров и относительной упорядоченно-

стью. Возможно, для большей упорядоченности таких структур требуется либо увеличить толщину исходной пленки алюминия, либо использовать дополнительные методы структурирования поверхности исходной пленки алюминия.

Автоматизация технологического маршрута достигается за счет программного управления источником питания и приводом перемещения электролита в зависимости от показаний измерительных приборов электрических параметров, датчиков температуры и освещения.



Рисунок 4 - Источник питания Элтек Б-5/80

В качестве источника питания был выбран прибор Элтек Б-5/80 (рис. 4). Этот источник может управляться компьютерной программой, написанной на языке C++. Однако стандартные драйверы прибора не позволяют получить достаточную скорость переключений между состояниями, задержка составляла 800 мс и неблагоприятно сказывалась на результатах экспериментов. После изменения исходного кода и перекompilляции драйвера задержка сократилась до 400 мс. При помощи входящего в состав прибора и C++ SDK была написана программа-адаптер управления источником питания. Веб-сервер, написан на языке Node.js из-за ряда особенностей этого языка программирования, таких, как асинхронный вызов процедур, неблокирующие запросы в базу данных, поддержка постоянного соединения между клиентом и сервером. Такой подход позволил осуществлять управление и вывод с задержкой всего 60 миллисекунд. Работа в реальном времени достигается за счет работы веб сервера с клиентским приложением по средством webSockets. Данные выводятся на экран и устанавливаются посредством веб-браузера. Все измерения напряжения, тока, температуры и освещения во время работы установки фиксируются и заносятся в базу данных. Математические функции корректировки параметров в режиме реального времени могут задаваться отдельно для конкретных экспериментов, тем самым достигается гибкость настройки всей системы. Итоговый отклик всей системы составляет 500 мс, что достаточно для практических целей.

Разработанный комплекс позволяет просматривать результаты измерений в момент работы установки через сеть доступом по IP компью-

тера, запускать и останавливать процесс, изменять режимы системы, сравнивать между собой экспериментальные данные. За счет автоматизации технологического процесса и удобных средств отладки, достигаются предсказуемые результаты экспериментов и значительно повышается выход годных.

ЛИТЕРАТУРА

1 Авербух, В.М. Шестой технологический уклад и перспективы России (краткий обзор)/ В.М. Авербух // Вестник Ставропольского государственного университета. – 2010. – Т.70. – С. 159 – 166.

2 Nanosized metal and anodic oxide films with improved optical features for displays and photonic devices / A. Smirnov, A. Stsiapanau, A. Mohammed, Y. Mukha, A. Hadi, M. Dohah, // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, World Press, Singapore, 2011, P. 519-522.

3 Степанов, А.А. Структура, морфология и электрофизические свойства прозрачных наносетчатых пленок алюминия / А.А. Степанов, А.Г. Смирнов // Доклады БГУИР. – 2012. - Т.5 (67), - с. 21–27.

УДК 621.357.7

С.С. Перевозников¹; С.К. Позняк¹, канд. хим. наук;
Л.С. Цыбульская¹, канд. хим. наук;
Т.В. Гаевская¹, доц., канд. хим. наук
С.С. Грабчиков², докт. физ.-мат. наук
(¹НИИ ФХП БГУ, г. Минск;
²НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ ВИСМУТ/МЕДЬ И ИЗУЧЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ РАДИАЦИОННЫХ ЭКРАНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Применение защитных экранов, наносимых на отдельные элементы электронной аппаратуры, является одним из наиболее перспективных направлений при разработке радиационно-стойких полупроводниковых приборов [1, 2]. В качестве материала таких экранов могут быть использованы покрытия из тяжелых металлов, эффективно поглощающих высокоэнергетические излучения. Ранее было показано, что многослойные покрытия, состоящие из тяжелых металлов с разным атомным весом, могут обладать более эффективным экранирующим действием для высокоэнергетического рентгеновского излучения по сравнению с однослойными покрытиями [3]. В связи с этим в настоящей работе были получены покрытия, состоящие из чередующихся слоев висмута и меди, и исследованы их защитные свойства от высокоэнергетических электронов.

Исходя из анализа литературных данных, реализация процесса осаждения многослойных покрытий висмут/медь непосредственно из одной ванны только за счет варьирования параметров электроосаждения, является весьма трудной задачей из-за близости стандартных редокс потенциалов электродных систем Bi/Bi^{3+} (0,2-0,25 В) и Cu/Cu^{2+} (0,34 В). В действительности, как показали результаты вольтамперометрических измерений различие в потенциалах начала осаждения висмута на медь и меди на висмут составляет приблизительно 100 мВ, что не позволяет разделить эти процессы при одновременном присутствии ионов висмута и меди в ванне осаждения без использования дополнительных комплексообразующих агентов.

В связи с этим нами была разработана технология электрохимического нанесения многослойных покрытий висмут/медь из отдельных ванн со скоростными электролитами висмутирования и меднения, соответственно. Многослойные покрытия Bi/Cu были получены при попеременном электрохимическом осаждении слоев висмута и меди разной толщины из двух ванн – висмутирования (0,174 М $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ + 3 М HClO_4) и меднения (0,5 М $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ + 1 М HClO_4).

На рисунке 1 (вверху) приведены электронномикроскопические изображения поперечного среза многослойных покрытий Bi/Cu (суммарная толщина 70 мкм), электрохимически осажденных на медную подложку.

Видно, что при использовании вышеуказанных электролитов висмутирования и меднения могут быть получены многослойные покрытия с четко различающимися слоями висмута и меди. Электронномикроскопические данные подтверждаются результатами энергодисперсионного анализа поперечных срезов многослойных покрытий, которые приведены на рисунке 1 (внизу).

На рентгенограммах образцов многослойных покрытий Bi/Cu наблюдаются в основном дифракционные линии, соответствующие поликристаллическому висмуту в том случае, если верхним слоем является слой висмута (рис. 2б). Это свидетельствует об эффективном экранировании рентгеновского излучения покрытиями из висмута.

Следует отметить, что жесткая текстура роста, характерная для толстых покрытий из висмута, осажденных из перхлоратного электролита, выражена существенно слабее для многослойных покрытий Bi/Cu , что, по-видимому, связано с меньшим размером кристаллитов Bi и с их большей разупорядоченностью в многослойных покрытиях.

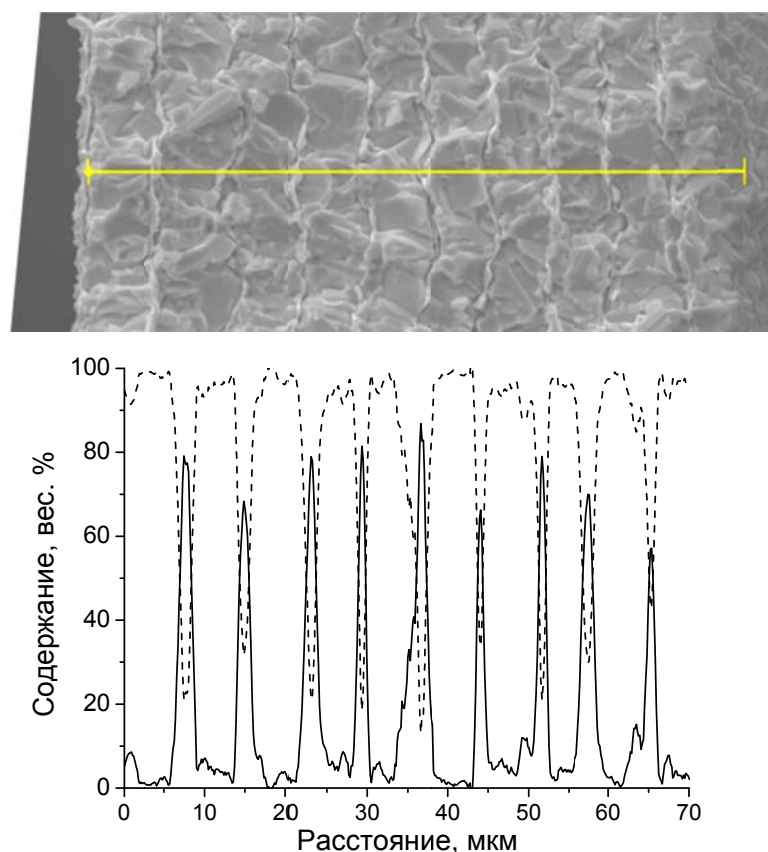


Рисунок 1 – СЭМ изображение поперечного среза (вверху) и распределение интенсивности характеристического рентгеновского излучения висмута (пунктирная линия) и меди (сплошная линия) вдоль линии (внизу), пересекающей поперечный срез многослойного покрытия Bi/Cu, электрохимически осажденного попеременно из электролитов висмутирования и меднения

Испытания радиационных экранов на основе многослойных покрытий висмут-медь суммарной толщиной 360 мкм на эффективность защиты от электронного излучения проводили на линейном ускорителе ЭЛУ-4 с энергией электронов 4 МэВ (плотность потока электронов составляла $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, флюенс электронов – 10^{16} см^{-2}). Для биполярных структур регистрация дозы прошедших экраны электронов и тормозного излучения проводилась по оценке концентрации вторичных радиационных дефектов, введенных в базовую p -область диодных n^+p -структур, изготовленных на кремнии КДБ-4,5. При этом считалось, что количество образовавшихся дефектов пропорционально полученной дозе облучения. Концентрации двух типов радиационных дефектов: комплекса междоузельный углерод – междоузельный кислород (C_iO_i) и дивакансии (V_2) определялись методом DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy).

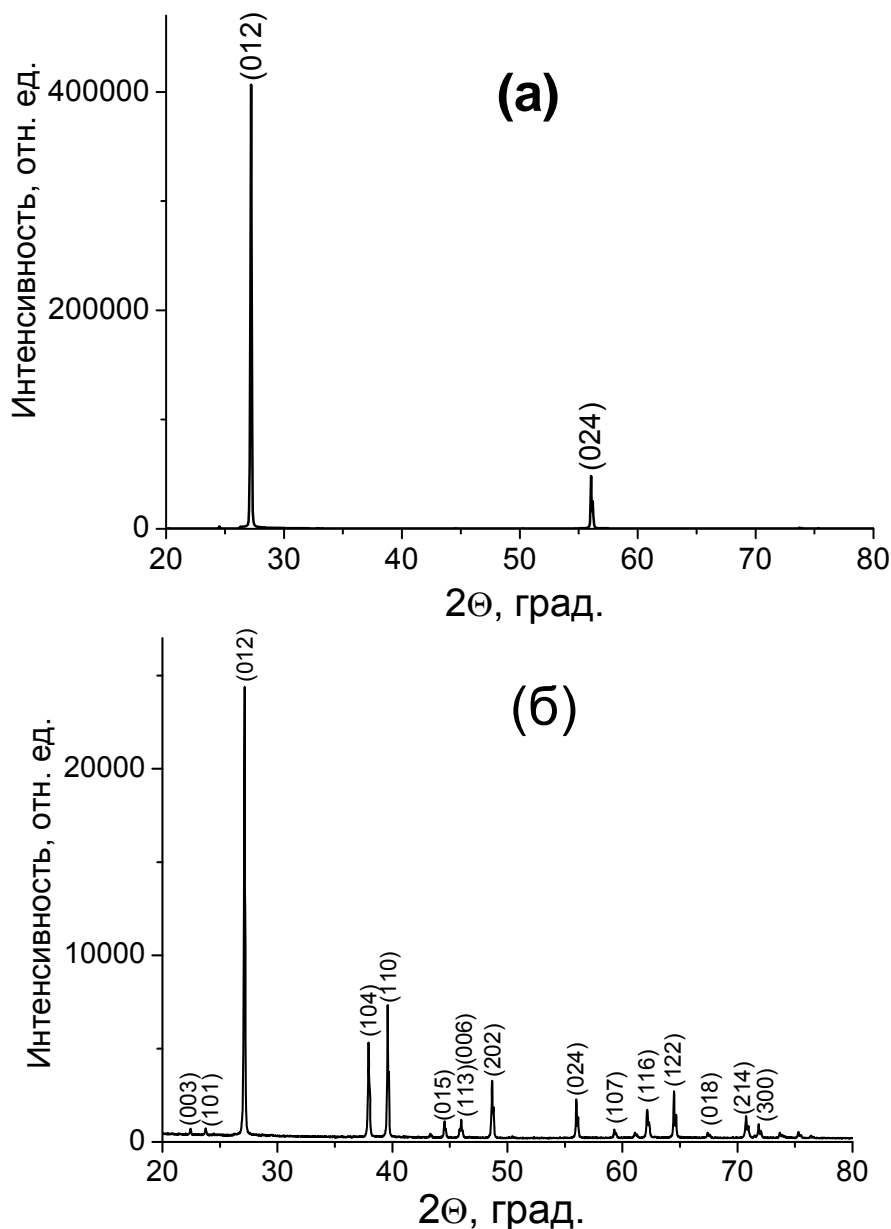


Рисунок 2— Рентгенограммы однослойного Bi покрытия (а) и многослойного покрытия Bi/Cu (б), электрохимически осажденных на медную подложку; толщина покрытий - 70 мкм

Эффективность экранирования n^+p -структур (Кэ) оценивали из выражения: $Kэ = D/D_0$, где D – доза облучения, полученная объектом за экраном, D_0 – доза, требуемая для введения такой же концентрации данного типа дефекта без экрана.

Характеристика приготовленных образцов и результаты их испытаний в качестве экранов для защиты от электронного излучения приведены в таблице.

Таблица – Образцы многослойных покрытий Bi/Cu и результаты их испытаний по экранированию высокоэнергетических электронов

Суммарное количество слоев Bi и Cu	Толщина каждого слоя, мкм	Приведенная масса экрана, г/см ²	K _{эC_iO_i}	K _{эV₂}
2	Bi – 300, Cu – 60	0,348	90	82
12	Bi – 50, Cu – 10	0,348	85	78
20	Bi – 30, Cu – 6	0,348	90	80
30	Bi – 20, Cu – 4	0,348	86	88
40	Bi – 15, Cu – 3	0,348	91	76
60	Bi – 10, Cu – 2	0,348	87	91

Испытания показали, что увеличение количества слоев висмута и меди (при сохранении как общей толщины покрытия (360 мкм), так и суммарных толщин висмута (300 мкм) и меди (60 мкм) в каждом покрытии) не оказывает заметного влияния на эффективности экранирования электронов, рассчитанные как по концентрациям дефектов C_iO_i-типа, так и V₂-типа.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Кулаков, В.М. Действие проникающей радиации на изделия электронной техники [Текст] / В. М. Кулаков [и др.] – М.: Сов. радио, 1980. – 224 с.
- 2 Ладыгин, Е.А. Обеспечение надежности электронных компонентов космических аппаратов / Е.А. Ладыгин – М.: МИСиС, 2003. – 111 с.
- 3 Spratt, J.P. Effectiveness of IC shielded packages against space radiation [Text] / J.P. Spratt [et al.] // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1997. – V. 44. – P. 2018-2025.

УДК 621.357.7

В.С. Шендюков; Л.С. Цыбульская, канд. хим. наук
(НИИ физико-химических проблем БГУ, г. Минск)

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА И ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ Ni–Fe

Решение проблемы создания новых и совершенствования известных материалов в виде функциональных покрытий является актуальной задачей в ускорении научно-технического прогресса. Большой интерес представляют покрытия на основе металлов подгруппы железа. Так, например, покрытия Ni–Fe обладают ценными магнитными

свойствами для использования в устройствах хранения и обработки информации, СВЧ устройствах, для изготовления трансформаторных пластинок, элементов магнитных записывающих головок. Первоначально покрытие Ni–Fe использовалось для уменьшения искажения сигнала в телекоммуникационных кабелях как компенсатор их рас-пределённой ёмкости. Так же из магнитного покрытия Ni–Fe изготавливают защитные кожухи для микросхем и катушек особо чувстви-тельных к магнитному полю [1].

Однако получить покрытие Ni–Fe постоянного химического со-става достаточно трудно из-за нестабильности электролита, которая выражается в переходе Fe(II) в Fe(III), как при хранении раствора, так и его эксплуатации [2]. Очень важным фактором для получения каче-ственных покрытий Ni–Fe является эффективность перемешивания электролита в процессе электрохимического осаждения. С одной сто-роны, перемешивание способствует интенсификации процесса оса-ждения и получению равномерных и однородных по химическому со-ставу покрытий, с другой стороны, барботаж воздуха, не пригоден для этих целей, так как он способствует ускорению окисления Fe(II) в Fe(III) с выходом электролита из строя и получению покрытий пере-менного химического состава. Известен способ получения покрытий Ni–Fe в атмосфере аргона, что позволяет избежать окисления Fe(II) кислородом воздуха, однако данный способ требует постоянного рас-хода аргона и трудоемок в конструкционном исполнении [3].

Целью данной работы является модифицирование раствора и оптимизация условий электрохимического осаждения покрытий Ni–Fe для получения плотных равномерных покрытий, без следов питтинга, постоянного химического состава.

Покрытия Ni–Fe осаждали в термостатируемой ячейке на пла-стины фольгированного медью стеклотекстолита толщиной 20-25 мкм из электролита состава, г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 210, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 20, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 5-25, MgSO_4 – 60, H_3BO_3 – 30, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 30, сахарин – 2, pH 2,1. Режимы осаждения: катодная плотность тока 20-25 mA/cm^2 , температура 30-40 °C, в отсутствие и в присутствии пере-мешивания: с помощью магнитной мешалки RH basic 2 IKAMAG при частоте вращения 1330 об./мин; с использованием вертикального ко-лебания катода с частотой 30 min^{-1} ; с помощью ультразвука с часто-той 35 Гц в ванне Bandelin Sonorex.

Катодные поляризационные кривые осаждения покрытия Ni–Fe снимали с помощью потенциостата-гальваностата ПИ–50 Pro, как в отсутствие перемешивания, так и в его присутствии. Для качествен-ной оценки появления Fe(III) в электролите использовали раствор

сульфосалициловой кислоты, так как последняя с Fe(III) образует прочный комплекс тёмно-красного цвета. Для этого к аликвотной части электролита (1 мл) добавляли 1 мл 10 % раствора сульфосалициловой кислоты и фиксировали изменение цвета раствора во времени. Химический состав покрытия Ni–Fe определяли рентгенофлуоресцентным методом с использованием энергодисперсионного спектрометра Aztec Energy Advanced X-Max 80 (Oxford Instruments Великобритания).

На рисунке 1 приведены поляризационные кривые осаждения покрытия Ni–Fe в отсутствие и в присутствии перемешивания. При потенциале ~ -650 мВ начинается процесс совместного осаждения никеля и железа на поверхности электрода, протекающий первоначально в кинетическом режиме.

В диапазоне потенциалов от -820 до -960 мВ в отсутствие перемешивания данный процесс реализуется в диффузионном режиме, что подтверждается заметным ростом плотности тока при перемешивании раствора магнитной мешалкой и наложением ультразвукового поля (рис. 1, кривые 2 и 3). Рост тока при потенциале отрицательнее -960 мВ обусловлен интенсификацией сопутствующего процессу осаждения сплава выделению водорода.

Следует отметить, что при осаждении покрытия при $E_{кр} < -1040$ мВ образуется рыхлый осадок, легко осыпавшийся с поверхности катода, что, по-видимому, связано с интенсивным выделением водорода в этой области потенциалов. В связи с этим были выбраны рабочие плотности тока, при которых потенциал электрода был несколько менее $E_{кр}$ ($i_{раб.} = 20-40$ мА/см²). Для получения плотных равномерных покрытий, без следов питтинга, мы использовали вертикальное колебание катода с частотой 30 мин⁻¹, позволяющее интенсивно удалять с поверхности катода пузырьки выделяющегося водорода.

Вследствие аномального соосаждения железа с никелем, механизм которого в настоящее время до конца не изучен, при получении покрытий Ni–Fe концентрация Ni(II) в растворе, как правило, в 10-30 раз превышает концентрацию Fe(II) [4].

Из рисунка 2 видно, что увеличение концентрации FeSO₄ в электролите от 5 до 25 г/л приводит к росту содержания железа в покрытии от 22,4 до 44,6 ат. %. (рис. 2). Fe(II) эффективно окисляется кислородом, изначально присутствующим в растворе, и может также окисляться на аноде. Появление Fe(III) снижает выход сплава по току и обеспечивает неконтролируемый состав покрытия. Химическое окисление Fe(II) в Fe(III) можно предотвратить добавлением в раствор слабых восстановителей: аскорбиновой или янтарной кислоты.

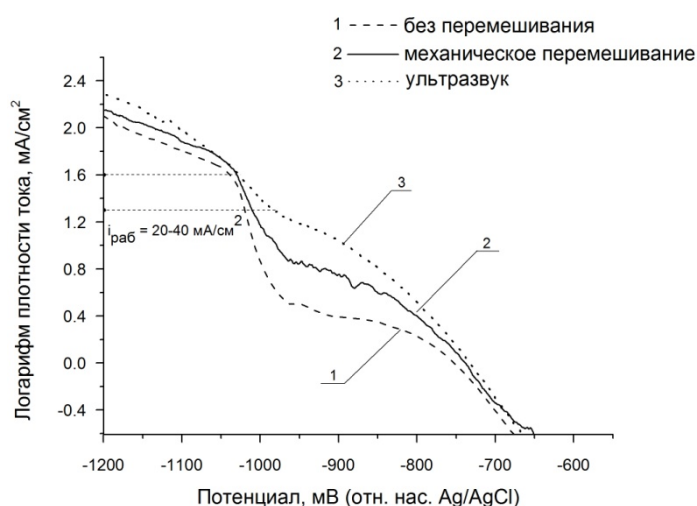


Рисунок 1 – Катодные поляризационные кривые осаждения покрытия Ni-Fe в отсутствие перемешивания (1), при механическом перемешивании (2), в ультразвуковом поле (3)

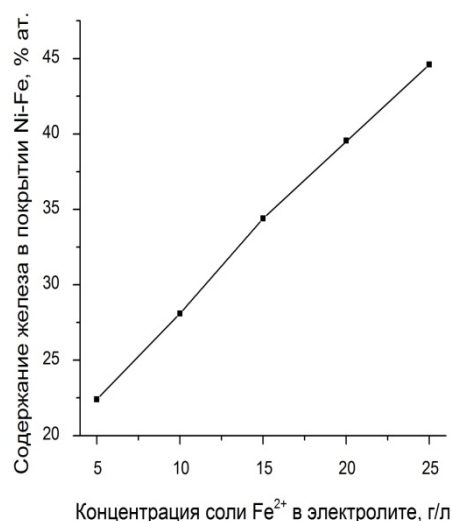


Рисунок 2 – Зависимость содержания железа в покрытии Ni-Fe от концентрации Fe(II) в электролите

Присутствие этих кислот в электролите не оказывает заметного влияния на общий вид поляризационных кривых в области электролитического осаждения покрытия Ni-Fe (рис. 3). Однако присутствие в электролите вышеуказанных кислот приводит к существенному понижению диффузионного тока в области потенциалов -100 – -550 мВ, который может быть связан с восстановлением Fe(III), присутствующим в электролите в малых концентрациях. Причем это снижение заметно выше в присутствии аскорбиновой кислоты, которая является более эффективным восстановителем Fe(III), по сравнению с янтарной кислотой (рис. 3). Что касается стабильности электролита при его хранении и эксплуатации, то проведенное исследование показало, что в отсутствие слабых восстановителей появление Fe(III) было зафиксировано на 2-ые сутки, в присутствии янтарной кислоты – на 10 сутки, в присутствии аскорбиновой кислоты даже по истечении 60 суток соединений Fe(III) зафиксировано не было.

Итак, для увеличения работоспособности электролита за счет снижения гидратообразования и появления мелкодисперсных частиц фаз $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в объеме раствора, необходимо дополнительное введение в электролит аскорбиновой кислоты.

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что перемешивание электролита с помощью ультразвукового поля обеспечивает получение плотных равномерных покрытий Ni-Fe без следов питтинга в диапазоне катодных плотностей тока 20 – 40 mA/cm^2 . Такой же эффект по качеству получаемого покрытия достигается при использовании вертикального колебания катода с частотой 30 мин^{-1} .

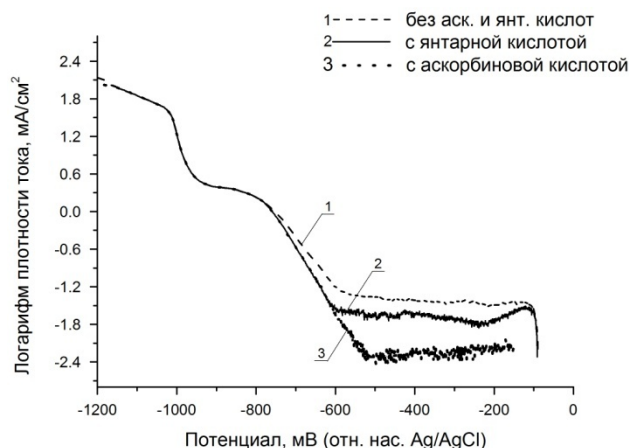


Рисунок 3 – Катодные поляризационные кривые осаждения покрытия Ni–Fe без перемешивания в отсутствие (1) и в присутствии янтарной (2) и аскорбиновой (3) кислот в концентрации 2 г/л

Это позволяет отказаться от наиболее часто применяемого на практике перемешивания электролита при помощи барботаж воздуха, приводящего к существенному ухудшению качества покрытия. Установлено, что введение аскорбиновой кислоты в электролит в концентрации 2 г/л не оказывает влияния на скорость осаждения покрытия Ni–Fe, однако приводит к увеличению стабильности электролита при его хранении и эксплуатации и обеспечивает получение плотных равномерных покрытий Ni–Fe без следов питтинга, постоянного химического состава.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Электролитически осажденные магнитные плёнки. Л. Ф. Ильющенко, М. У. Шелег, А. В. Болтушкин. – Минск: Наука и техника. – 1979. – С. 119.
- 2 J. Bielinski, J. Przyluski. Modification of solution composition in the electro-chemical deposition of Ni–Fe alloy films // Surface Technology. – 1979. – Vol. 9. – P. 65–75.
- 3 Сплавы никеля, железа и кобальта // Электролитическое осаждение сплавов. П. М. Вячеславов. – Л.: Машиностроение, 1977. – С. 48 – 64.
- 4 J. Bielinski, J. Przyluski. Selected problems in the continuous electrodeposition of Ni-Fe alloys // Surface Technology. – 1979. Vol. 9. – P. 53–64.

И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;
А. И. Позняк, научн. сотр., канд. техн. наук;
О. В. Кичкайло, научн. сотр.
(БГТУ, г. Минск)

УТИЛИЗАЦИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СТЕКЛОВИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В Беларуси железосодержащие осадки, образующиеся после очистки сточных вод гальванических производств, являются наиболее доступными и перспективными материалами для получения фриттованных цветных беспигментных покрытий для декорирования плиток внутренней облицовки стен, а также синтеза архитектурно-строительных стекол. Цветовые характеристики стекловидных материалов, полученных на основе гальванических осадков, определяются в основном содержанием оксидов железа. Кроме того, наличие в отходах соединений хрома оказывает положительное воздействие на процессы стеклообразования и влияет на цветовой тон синтезированных материалов.

Целью данной работы является изучение возможности использования осадков сточных вод очистных сооружений гальванических производств для получения фриттованных цветных беспигментных покрытий для декорирования плиток внутренней облицовки стен, а также декоративных стекол архитектурно-строительного назначения.

Для синтеза фритта выбрана система $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, ограниченная содержанием основных оксидов в следующих пределах, %¹: SiO_2 47,98–58,75; Al_2O_3 5,45–6,63; CaO 13,53–15,64; MgO 1,84–1,96; K_2O 2,07–2,54; Na_2O 0,46–0,88; ZnO 8,95–9,25; B_2O_3 1,53–1,25. В качестве окрашивающего компонента в состав сырьевых композиций вводился продукт технический «Ферригидроксид» (продукт ФГО) [1], образующийся при очистке сточных вод на РУП «Минский тракторный завод» (г. Минск), содержание которого варьировалось от 5 до 30 % с шагом 5 %, при этом массовое содержание оксида железа во фритте изменялось от 3,0 до 15,0 %. Наряду с оксидами железа в состав фритты вводился Cr_2O_3 в количестве 0,27–1,30 % и P_2O_5 – 0,18–0,86 %.

На основе полученных стекол были приготовлены глазурные суспензии, которые наносились на керамический черепок плиток для внутренней облицовки стен после утильного обжига, и затем подвергались полному обжигу при максимальной температуре $(1100 \pm 10)^\circ\text{C}$. Физико-химические свойства покрытий следующие:

¹ Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

блеск 65–73 %, микротвердость находятся в пределах от 4020 до 4350 МПа, ТКЛР – $(6,12–6,57) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Исследования спектральных характеристик синтезированных образцов позволили определить, что доминирующая длина волны покрытий находится в диапазоне от 576 до 585 нм, значения яркости – в пределах 35,6–38,4%, показатели чистоты тона – 41,0–50,5%. Установлено, что увеличение содержания в составах образцов красящих оксидов, вводимых продуктом ФГО, приводит к повышению значений доминирующей длины волны на 1–9 нм и смещению ее в более длинноволновую область спектра.

Изучение показателей физико-химических и оптических характеристик покрытий позволило установить возможность получения цветных беспигментных глазурей с использованием продукта ФГО.

С целью изучения влияния соединений железа на процессы, протекающие в исследуемой системе при нагревании, проведены дифференциально-сканирующая калориметрия стеклофритт и рентгенофазовый анализ покрытий.

Выявлено, что рост содержания продукта ФГО в шихтовом составе глазурных покрытий приводит к смещению температуры начала эндотермического эффекта, отвечающего переходу фритт из высоковязкого состояния в жидкое, с 686 до 653 °С. Это свидетельствует о повышении легкоплавкости железосодержащих глазурей, что обусловлено меньшей силой связи Fe – O по сравнению с Si – O и вхождением оксидов Fe₂O₃ в структурную сетку стекла. Определено, что при содержании оксидов железа от 3 до 8,5 % на кривых ДСК фиксируется один экзотермический эффект с максимумом при 890–950 °С, отвечающий образованию кристаллической фазы. С ростом содержания вышеприведенных оксидов от 10,5 до 15,0 % отмечается наличие двух термических эффектов: 1 – в области температур – 755–805 °С, 2 – 880–910 °С, также соответствующих процессам кристаллизации. Полученные данные согласуются с результатами рентгенофазового анализа, совокупность которых позволила установить особенности формирования железосодержащих глазурных покрытий. Так, невысокое содержание оксидов железа (до 8,5 %) обуславливает кристаллизацию гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), при повышении его количества (от 10,5 до 15 %) наряду с гематитом фиксируется присутствие дифракционных максимумов маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Таким образом, установлена положительная роль оксидов железа при их введении продуктом ФГО в состав фритт на процессы глазурирования, которая заключается в снижении температуры размягчения и

повышении интенсивности образования соответствующих кристаллических фаз в декоративном покрытии.

За основу при разработке декоративных архитектурно-строительных стекол с использованием технического продукта ФГО взяты промышленные составы для производства марблита (серия М) и армированных стекол (серия А). Содержание продукта ФГО составляло от 6,5 до 16,5 % с шагом 2 %, что обеспечило введение в шихту оксидов железа в количестве 4,7–11,8 %, оксида хрома – 0,4–1,1 %.

При синтезе архитектурно-строительных стекол использовались традиционные сырьевые материалы: кварцевый песок, мел, сода кальцинированная, глинозем. В качестве красителя дополнительно вводился MnO_2 в количестве 2 %. Продукт ФГО перед введением в шихту высушивался при температуре 100–120 °С и измельчался до величины зерен не более 1 мм. Варка стекол производилась в фарфоровых тиглях в газопламенной печи прямого нагрева. Температура варки стекол составляла 1400–1450 °С, выдержка при максимальной температуре – 1 ч. Готовность стекол контролировалась по качеству вытянутой стеклянной нити. Выработка стекла осуществлялась на металлическую плиту и специальные формы с последующим отжигом образцов в электрической лабораторной печи при температуре 580–600 °С. Стекла отличались хорошей технологичностью, не содержали инородных включений, непровара и пузырей. При синтезе стекол установлено, что процессы силикатообразования в шихте с увеличением количества вводимого отхода ФГО происходят быстрее, температура варки снижается на 20–30 °С.

Полученные стекла при толщине образцов 5–6 мм характеризовались черным цветом с блестящей поверхностью. Окраска стекол однородная. При максимальном содержании продукта ФГО (16,5 %) отмечается наличие тонкой опалесцирующей пленки на поверхности стекол. Стекла, содержащие 6,5–8,5 % продукта ФГО, в тонком скеле характеризуются дымчато-зеленым цветом. При увеличении количества вводимого отхода интенсивность окраски стекол увеличивается.

При проведении градиентной термообработки синтезированных стекол установлено действие оксида железа как катализатора кристаллизации. Наиболее выраженной кристаллизационной способностью обладают стекла серии А. В стеклах серии М наличие кристаллической корки отмечено при содержании отхода ФГО в количестве 12,5 %, что соответствует содержанию оксидов железа около 9 %. С увеличением количества введенного продукта ФГО склонность к кристаллизации стекол возрастает, что связано с образованием кристаллических фаз диопсида, анортита, авгита, гематита и магнетита.

По результатам изучения цветовых характеристик стекол установлено, что с увеличением содержания в шихте продукта ФГО наблюдается сдвиг доминирующей длины волны в длинноволновую область спектра от 486 до 495 нм, что проявляется в изменении цветового тона. Чистота цвета уменьшается с 32 до 29 %, яркость – от 4,9 до 3,7 %. Спектральные кривые образцов стекол в видимой части спектра характеризуются коэффициентами пропускания близкими к нулю, что обусловлено значительным содержанием красящих оксидов 3d-элементов (железа, марганца, хрома, никеля). В связи с этим разработанные стекла могут быть реализованы в качестве декоративных стекол архитектурно-строительного назначения.

Введение продукта ФГО приводит к снижению показателей, которые определяются прочностью связей. Так, с увеличением содержания продукта ФГО происходит снижение температуры начала размягчения от 660 до 640 °С (серия А) и от 620 до 600 °С (серия М). Микротвердость стекол серии А находится в интервале 4780–5195 МПа, стекло серии М – 4560–5000 МПа. Значения температурного коэффициента линейного расширения составляют $(71,1-75,0) \cdot 10^{-7}$ для серии А и $(84,2-88,7) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ для серии М. Плотность опытных стекол находится в пределах 2530–2670 кг/м³. Повышение содержания отхода ФГО в составах шихт вызывает увеличение плотности стекол обеих серий за счет роста содержания ионов с большей атомной массой, в первую очередь, ионов железа.

Таким образом, по результатам проведенного исследования установлена возможность использования железосодержащего отхода ФГО в количестве от 6,5 до 10,5 % при получении архитектурно-строительных стекол с высоким комплексом декоративных и эксплуатационных характеристик: температура начала размягчения составляет 610–620 °С, ТКЛР – $(84,2-86,5) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, микротвердость – 4780–5000 МПа. Термостойкость стекол составляет 130–140 °С, плотность 2535–2585 кг/м³, водостойкость – 98,4–99,1 %.

ЛИТЕРАТУРА

1 Лось, А. И. Опыт работы по эксплуатации гальванического оборудования и очистных сооружений на РУП «МТЗ» / А. И. Лось // Материалы 4-го Республиканского научно-технического семинара «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий», Минск, 4–5 декабря 2014 г. – Минск: БГТУ, 2014. – С. 112–118.

А.Л. Шутова, доц., канд. техн. наук
Н.Р. Прокопчук, проф., д-р хим. наук
Е.Н. Сабадаха, ст. преп., канд. техн. наук
М.В. Корней, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ОДНО- И ДВУХУПАКОВОЧНЫЕ АЛКИДНЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ

Изучено влияние углеродных наноматериалов, полученных путем каталитического синтеза в псевдооживленном слое (УНМ1), и активированных и неактивированных углеродных наноматериалов, полученных в плазме высоковольтного разряда (УНМ2 акт., УНМ2 неакт.), на время высыхания, физико-механические и защитные свойства покрытий на основе алкидной грунтовки при использовании ее в виде модифицированной одно- и двухупаковочной композиции.

Влияние способа введения УНМ изучали на алкидной грунтовке естественной сушки, изготовленной на основе алкидно-стирольной смолы «Хим-Алкид 40/60», красного железоксидного пигмента, фос-фата хрома, тетраоксидомата цинка, наполнителей микробарита и микроталька, растворителя о-ксилола, комплекса сиккативов и специальных добавок. При модификации количество УНМ различной природы (0,01%) рассчитывали от массы грунтовки с учетом сухого остатка.

Для оценки влияния способа введения УНМ на свойства грунтовочных покрытий их вводили следующим образом:

- способ 1: суспензия УНМ в растворителе ацетонепредварительно диспергируется в ультразвуковой ванне и вводится в пигментную пасту непосредственно на стадии диспергирования пигментной пасты при производстве грунтовки (одноупаковочная композиция);
- способ 2: суспензия УНМ в растворителе ацетонепредварительно диспергируется в ультразвуковой ванне и вводится в готовый лакокрасочный состав непосредственно перед его нанесением (двухупаковочная композиция).

Модифицированные лакокрасочные композиции наносили пневмораспылением на стандартные подложки: стеклянные пластины специального назначения размером 90×120 мм и толщиной 1,2 мм (ГОСТ 683); пластины из стали марок 08 кп или 08 пс (ГОСТ 16523) размером 70×150 мм и толщиной 0,8–1,0 мм. Формирование покрытий осуществляли в естественных условиях при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. Через 2 суток после нанесения определяли физико-механические свойства покрытий (твердость по маятниковому прибору типа ТМЛ маятник А

(ГОСТ 5233), прочность при ударе (ГОСТ 4765), адгезия методом решетчатых надрезов по шестибальной шкале (ГОСТ 15140)), через 10 суток – стойкость к статическому воздействию агрессивных сред при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ по ГОСТ 9.403.

В таблице 1 представлены результаты исследований физико-механических и защитных свойств покрытий на основе алкидной грунтовки, модифицированной суспензией УНМ различной природы по способу 1.

Таблица 1 – Свойства алкидной грунтовки, модифицированной суспензией УНМ (0,01 %) по способу 1, и покрытий на ее основе

Наименование показателя	–	УНМ1	УНМ2 акт.	УНМ2 неакт.
Цвет покрытия	красно-коричневый			
Степень перетира, мкм, не более	35			
Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	50–55			
Время высыхания до ст. 3 при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, мин, не более	19	21	26	20
Твердость по маятнику ТМЛ (А), отн. ед., не менее	0,36	0,4	0,39	0,41
Адгезия методом решетчатых надрезов, балл, не более	0	0	0	0
Прочность при ударе, см, не менее	100	100	100	100
Стойкость к статическому воздействию при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, сут., не менее				
– воды	3	5	37	37
– 0,5% раствора NaCl	1	2	4	4
– 3% раствора NaCl	1	4	4	4

Модифицирование антикоррозионного состава привело к небольшому увеличению твердости на 8–14% и значительному увеличению стойкости к статическому воздействию во всех растворах, что может быть связано с высокой адсорбционной способностью углеродных наноматериалов. При этом при введении углеродных наноматериалов с меньшей удельной поверхностью (УНМ2 акт., УНМ2 неакт.) наблюдается более существенное улучшение защитных свойств. Так, одноупаковочный состав алкидной грунтовки, модифицированный УНМ2 как активированными, так и неактивированными, по сравнению с немодифицированными составами характеризуется значительно более высокими показателями защитных свойств: солейстойкость выше в 4 раза, а водостойкость – более чем в 10 раз.

При введении УНМ на стадии диспергирования пигментной пасты на поверхности УНМ параллельно как и на поверхности пигментов и наполнителей адсорбируются молекулы растворителя и макромолекулы алкидно-стирольного олигомера. Наличие частиц с высокой удельной поверхностью сказывается на конформации и ориентации макромолекул в лакокрасочном материале, что влияет на доступность функциональных

групп и степень сшивки пленкообразователя. Непосредственно присутствии УНМ в лакокрасочных композициях сказывается также и на степени наполнения, величину объемной концентрации пигментов (ОКП) и отношения ОКП к критической ОКП. Совокупность всех этих факторов и определяет значения показателей физико-механических и защитных свойств покрытий.

В таблице 2 представлены результаты исследования физико-механических и защитных свойств покрытий на основе алкидной грунтовки, модифицированной суспензией УНМ (0,01%) различной природы в ацетоне по способу 2.

Таблица 2 – Свойства алкидной грунтовки, модифицированной суспензией УНМ (0,01 %) по способу 2, и покрытий на ее основе

Наименование показателя	–	УНМ1	УНМ2 акт.	УНМ2 неакт.
Цвет покрытия	красно-коричневый			
Массовая доля нелетучих веществ, %	50–55			
Время высыхания до ст. 3 при (20±2)°С, мин, не более	31	22	17	17
Твердость по маятнику ТМЛ (А), отн. ед., не менее	0,36	0,36	0,4	0,44
Адгезия методом решетчатых надрезов, балл, не более	0	0	0	0
Прочность при ударе, см, не менее	100	100	100	100
Стойкость к статическому воздействию при (20±2)°С, сут., не менее				
– воды	3	12	7	12
– 0,5% раствора NaCl	1	2	6	3
– 3% раствора NaCl	1	2	4	5

Модификация двухупаковочного антикоррозионного состава также привело к небольшому увеличению твердости и увеличению стойкости к статическому воздействию во всех растворах, но в меньшей мере, чем в одноупаковочном. Это может быть связано с дополнительным и более полным диспергированием УНМ на лабораторном диссольтвере в первом случае. Возможно при введении суспензии УНМ в ацетоне на стадии диспергирования исключается вероятность оседания УНМ, т.к. на его поверхности адсорбировались макромолекулы пленкообразователя, и наноматериалы проявляют модифицирующие свойства в полной мере.

Исследования показали, что модификация лакокрасочных материалов при правильном выборе способа введения и состава суспензий УНМ приводит к значительному улучшению свойств грунтовочных покрытий, что значительно увеличивает срок их эксплуатации, и, безусловно, имеет высокую практическую значимость для Министерства промышленности Республики Беларусь.

Н.Е. Акулич, асп.; О.Н. Наркевич;
И.М. Жарский, проф., канд. хим. наук;
Н.П. Иванова, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОЙ СПОСОБНОСТИ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПАССИВНЫХ ПЛЕНОК НА ЦИНКЕ

Защита изделий от коррозии с помощью металлических покрытий широко применяется в машиностроении и других отраслях промышленности.

Цинковые покрытия являются наиболее распространенными видами покрытий, так как они обеспечивают анодную защиту стали в условиях атмосферной коррозии. Однако во влажной промышленной атмосфере цинк подвергается интенсивному разрушению, покрываясь продуктами коррозии белого цвета, состоящими в основном из гидрокарбонатов цинка [1]. С целью увеличения срока службы и коррозионной стойкости, улучшения и сохранения внешнего вида оцинкованных изделий цинковые покрытия сразу после нанесения подвергают пассивированию, в результате которого на его поверхности образуются конверсионные пленки оксидно-солевой природы.

Главной проблемой традиционно используемых пассивационных растворов является наличие солей хрома (VI), которые являются канцерогенными веществами, запрещенными к использованию странами ЕС [2]. В связи с все более строгими экологическими требованиями, предъявляемыми к используемым материалам и химическим технологиям, во всем мире ведется разработка новых видов и составов пассивационных растворов.

Альтернативным вариантом был переход от Cr (VI) к Cr^{3+} , который известен еще с 1970-х годов [3], однако хромитные пленки значительно уступают хроматным по своей защитной способности. Использование соединений на основе перманганатов, молибдатов и фосфатов были первыми попытками замены хромовых соединений. Недавно были разработаны многие альтернативные покрытия на основе солей циркония и титана, кобальта, органических полимеров и редкоземельных металлов [4]. Однако до сих пор остается актуальной разработка и исследование новых экологически безопасных составов для пассивации цинковых покрытий.

Целью работы является разработка растворов пассивации на основе молибдатов натрия и исследование защитной способности и коррозионной стойкости полученных конверсионных покрытий.

Методика эксперимента

Электросаждение цинка проводили при плотности тока 2 А/дм^2 при комнатной температуре с использованием аммиакатно-хлоридного электролита состава $80 \text{ г/дм}^3 \text{ ZnCl}_2$, $205 \text{ г/дм}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$, добавок ЛГ-50А и ЛГ-50Б в количествах 40 и $0,85 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ соответственно. Образцы углеродистой стали 08кп размером $2 \times 2 \text{ см}$ предварительно обезжиривали в щелочном растворе состава $10 \text{ г/дм}^3 \text{ NaOH}$, $20 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $20 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$; затем активировали в растворе H_2SO_4 50 г/дм^3 .

Для создания пассивной пленки на поверхности свежесажженного цинка образцы погружали в раствор с концентрацией Na_2MoO_4 0,25 или 0,5 моль/ дм^3 , pH раствора доводили до значения 3 путем добавления концентрированной ортофосфорной кислоты. Время химической пассивации составляло 1, 2, 3, 4, 5, 7 и 10 мин, температура растворов 20 и 40 °С.

Защитные свойства пассивных пленок на цинковом покрытии оценивали методом капли с использованием раствора уксуснокислого свинца 50 г/дм^3 (ГОСТ 9.302–88) и определением времени до появления в основании капли черного пятна контактно выделившегося свинца.

Коррозионную стойкость пассивных пленок оценивали электрохимическим способом путем снятия поляризационных кривых. После погружения образца в 3% раствор NaCl определяли величину равновесного потенциала в течение 5–10 мин. Снятие катодных и анодных поляризационных кривых, отражающих поведение рабочих электродов из углеродистой стали 08кп с нанесенными цинковыми покрытиями и пассивными пленками, проводили на потенциостате ISP-PRO в комплекте с компьютером в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке с платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Ток коррозии комбинированного покрытия цинк – пассивная пленка в 3% растворе NaCl определяли путем пересечения тафелевских участков катодных и анодных поляризационных кривых, которые при необходимости экстраполировали [5].

Результаты исследований

После выдержки образцов в растворе молибдата натрия на цинковых покрытиях образуется желто-коричневая пленка. Защитные свойства пассивной пленки на цинковых покрытиях считаются удовлетворительными, если появление сплошного темного пятна восстановленного свинца происходит через 60 сек. Из экспериментальных данных видно (рис. 1), что защитные свойства пассивной пленки удовлетворительны для молибденовой пассивации из 0,25 М раствора при времени пассивации более 3 мин (кривые 1 и 2). Пассивация цинковых по-

крытий в 0,5 М растворе Na_2MoO_4 при температуре 20 °С повышает защитные свойства пленки (кривая 3) по сравнению с пассивацией в 0,25 М растворе (кривая 2), а увеличение температуры до 40 °С (кривая 4) позволяет достичь времени выдержки капли до 110 сек при времени пассивации в течение 1 мин.

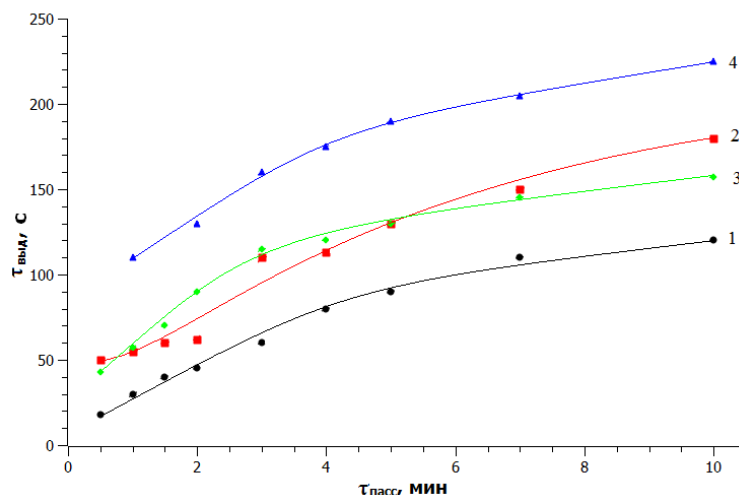


Рисунок 1 – Защитные свойства пассивных пленок на цинковом покрытии, полученных в растворе Na_2MoO_4 при концентрации: 1 – 0,25 моль/дм³, $T = 20$ °С; 2 – 0,25 моль/дм³, $T = 40$ °С; 3 – 0,5 моль/дм³, $T = 20$ °С; 4 – 0,5 моль/дм³, $T = 40$ °С.

Ток коррозии цинкового покрытия без пассивации в 3% растворе NaCl составляет 25,70 мА/см²; с пассивацией при температуре 20 °С в течение 2 мин в 0,25 М растворе Na_2MoO_4 – 13,18 мА/см² (рис. 2).

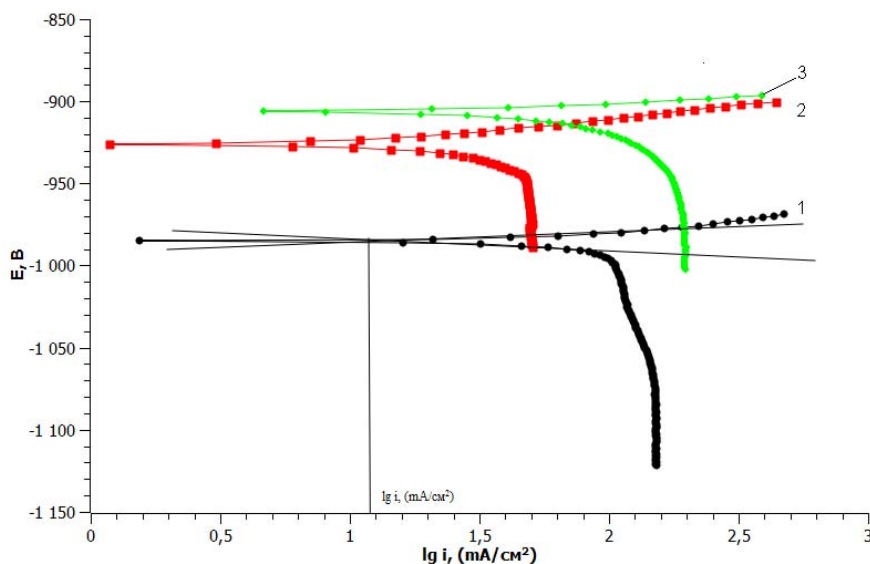


Рисунок 2 – Поляризационные кривые в 3% растворе NaCl электродов из углеродистой стали 08кп с нанесенными цинковым покрытием (1) и с пассивными цинковыми покрытиями, полученными в 0,5 М растворе Na_2MoO_4 (2) и в 0,25 М растворе Na_2MoO_4 (2) при температуре 20 °С. Время пассивации 2 мин.

Пассивация цинка в 0,5 М растворе при температуре 20 °С в течение 2 мин уменьшает ток коррозии до значения 0,98 мА/см².

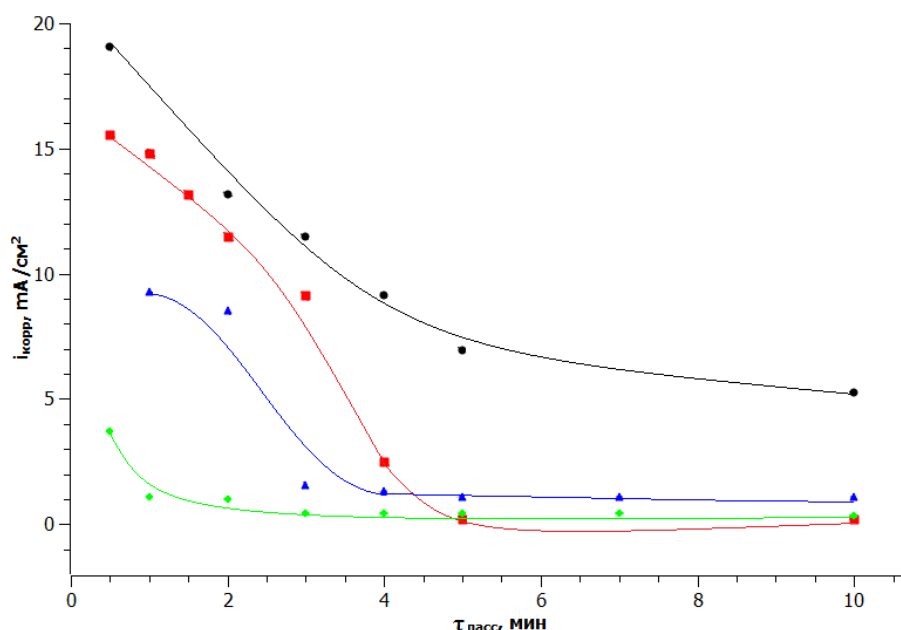


Рисунок 3 – Зависимость коррозионной стойкости комбинированных покрытий в 3% растворе NaCl от времени пассивации цинка в растворе Na₂MoO₄ при концентрации соли: 1 – 0,25 моль/дм³, T = 20 °С; 2 – 0,25 моль/дм³, T = 40 °С; 3 – 0,5 моль/дм³, T = 20 °С; 4 – 0,5 моль/дм³, T = 40 °С.

Таким образом (рис. 1, 3), молибденовая пассивация в течение 2-4 мин при 20 °С и концентрации 0,5 моль/дм³ Na₂MoO₄ обеспечивает высокие защитные и коррозионные свойства конверсионных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ильин, В.А. Цинкование, кадмирование, оловянирование и свинцевание / В.А.Ильин. СПб.: «Машиностроение», 2005.
- 2 P. L. Hagans and C. M. Haas, "ASM Handbook," Surface Engineering, ASM International, Vol. 5, 1994.
- 3 R. Berger, U. Bexell, T.M. Grehk and S.E. Hörnström, "A Comparative Study of the Corrosion Protective Properties of Chromium and Chromium Free Passivation Methods," Surface and Coatings Technology, Vol. 202, No. 2, 2007, pp. 391-397.
- 4 M.F. Montemor, A.M. Simões, M.G.S. Ferreira and C.B. Breslin, "Composition and Corrosion Behavior of Galvanized Steel Treated with Rare-Earth Salts: The Effect of the Cation," Progress in Organic Coatings, Vol. 44, No. 2, 2002, pp. 111-120.
- 5 Жарский, И.М. Теоретическая электрохимия. Лабораторный практикум / И.М. Жарский, Н.Л. Смоляг, А.А. Черник. – Минск: БГТУ, 2011. – с. 101–104.

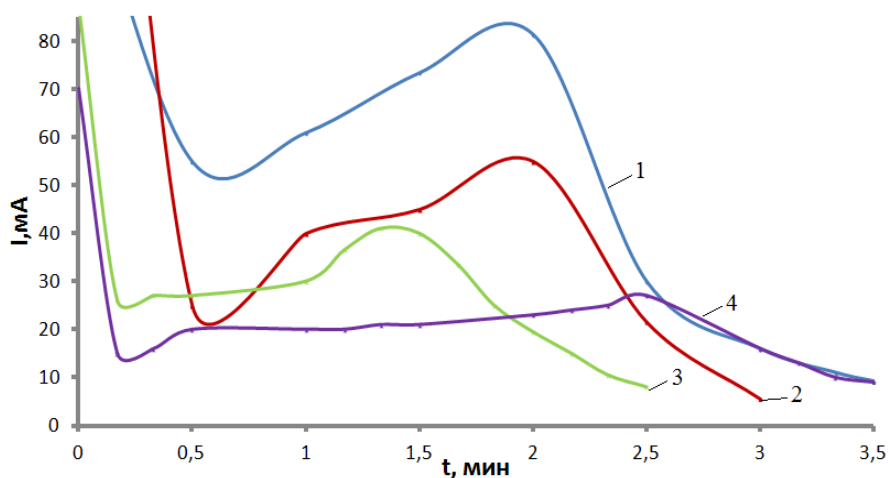
В.В. Жилинский, доц., канд. хим. наук;
А.А. Черник, доц., канд. хим. наук;
Н.В. Богомазова, доц., канд. хим. наук;
В.С. Безбородов, проф., д-р. хим. наук;
(БГТУ, г. Минск)

ДВУХСТАДИЙНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СЕГМЕНТНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СТРУКТУР ДЛЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

В настоящее время наблюдается чрезвычайно высокий интерес к прозрачным проводящим материалам, который можно объяснить значительным увеличением объемов выпуска и повсеместным применением современной электронной техники на их основе, включая все виды дисплеев, солнечные элементы, сенсорные панели, «умные стекла» и др. [1-3]. Одним из альтернативных электропроводящих материалов для таких устройств является высокоупорядоченная сетчатая наноразмерная структура на основе алюминия. Такая структура может быть сформирована с использованием технологии самоорганизованного роста пористого анодного оксида алюминия (АОА) и последующего его травления [1-3]. Уровень оптического пропускания такой структуры напрямую зависит от степени упорядочивания алюминиевых элементов [3]. В связи с этим целью работы являлось исследование электрохимических и химических методов формирования прозрачных сегментных алюминиевых структур.

Образцами являлись стеклянные подложки с напыленным слоем алюминия толщиной 1 мкм. Исследования включали получение алюминиевых структур при анодировании алюминиевых пленок в растворе щавелевой кислоты (0,5 М) при температуре 40 °С и напряжении 50 В [1]. Анодирование образцов осуществлялось при постоянном напряжении. Для управления структурно-геометрическими параметрами образующейся пленки АОА в электролит добавляли поверхностно-активные вещества. В качестве структурообразователей использовались нематические жидко-кристаллические материалы: 3-(4-гексилфенил)-N,N-диметил-3-оксопропанаммония хлорид (ЖК1) и 3-(4-метоксифенил)-N,N-диметил-3-оксопропанаммония хлорид (ЖК2), а также триметилдодециламмоний бромид (ТМДДАБ) и диметилбелзилдодециламмоний бромид (ДМБДДАБ) в количестве от 0,1 г/л до 0,7 г/л. В процессе формирования АОА на пластинах с толщиной алюминия производилась цифровая регистрация хроноамперограмм с

помощью мультиметра APPA 107. Хроноамперограммы получения АОА приведены на рисунке 1.



1 – ЖК1; 2 – ЖК2; 3 – ТМДДАБ; 4 – ДМБДДАБ

Рисунок 1 – Хроноамперограммы формирования АОА (50 В) в 0,5 М щавелевой кислоте с различными структурообразователями

С увеличением толщины барьерного слоя АОА растет температура электролита в приэлектродном слое, что способствует повышению растворимости оксидной пленки и увеличению тока. Наличие второго максимума на хроноамперограммах связано с интенсификацией процессов разрастания в порах АОА в условиях локального разогрева истонченного алюминиевого проводника. Замедление процесса анодирования в присутствии ТМДДАБ и ДМБДДАБ происходило ввиду физической блокировки поверхности алюминия молекулами. Поверхностно-активные вещества (ТМДДАБ и ДМБДДАБ) являются амфифильными и при достижении своей критической концентрации мицеллообразования на поверхности пленки формируются мицеллы, определяющие размер пор в матрице АОА.

Оценка размеров сквозных пор осуществлялась методом измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур проводник-диэлектрик-электролит (ПДЭ) при прямом и обратном смещениях в диапазоне напряжений от 0,5 до 9 В с шагом 0,5 В [4]. Для уточнения диапазона доминирующего размера пор осуществлялось снятие вольт-амперных характеристик структуры проводник-диэлектрик-электролит при различных концентрациях KCl в электролите в условиях прямого смещения (6, 7, 8 В).

Методом прямого и обратного смещения установлено, что при содержании в щавелекислом электролите добавки ТМДДАБ в количестве от 0,5 до 1,0 г/л наблюдается минимальная плотность тока, а, следовательно, и минимальный диаметр пор, что зафиксировано ме-

тодом электронной микроскопии. В тоже время добавка ЖК1 и ДМБДДАБ незначительно влияло на ход вольт-амперных кривых при прямом и обратном смещении, что указывает на субмикронный размер пор в пористой матрице.

Селективное химическое травление АОА проводилось с целью послойного исследования свойств пленок пористого оксида алюминия, а также с целью вскрытия остовных алюминиевых структур. Большая часть экспериментов проводилась в растворах на основе фосфорной кислоты, где содержание H_3PO_4 варьировалось от 0,3 до 0,6 моль/л, а содержание CrO_3 – от 0,2 до 0,4 моль/л. Травление проводилось при температуре от 40 до 80°C.

В таблице 1 приведены сравнительные данные для образцов, травление которых проводилось при различных температурах в хромово-фосфорнокислом растворе.

Таблица 1 – Влияние величины температуры и состава травителя на оптические свойства алюминиевых структур

Условия анодирования	Условия травления	Минимальное значение края поглощения, эВ	Максимальное значение края поглощения, эВ	Величина абсолютного пропускания, %
0,5 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ +1 г/л ЖК1; 50,0 В; 40°C.	0,6 М H_3PO_4 + 0,2 М CrO_3 ; 60°C.	3,34	3,41	61
	0,6 М H_3PO_4 + 0,2 М CrO_3 ; 70°C.	3,30	3,36	65
	0,6 М H_3PO_4 + 0,2 М CrO_3 ; 80°C.	3,07	3,30	83

Из данных приведённых в таблице 5.4 можно сделать вывод, что наиболее оптимальные условия процесса травления АОА – это использование раствора травления состава 0,6 М H_3PO_4 + 0,2 М CrO_3 при температуре травления 80°C.

Введение в электролит анодирования добавок ЖК1 позволяет получить оптически прозрачные пленки оксида алюминия с коэффициентом пропускания 50-55% в интервале длин волн 450-650 нм. Применение ЖК2 снижает коэффициент светопропускания на 10 %. Более высокий коэффициент пропускания для образцов с ЖК1 свидетельствует о большей их прозрачности.

Введение в электролит ТМДДАБ и ДМБДДАБ позволяет получать пленки оксида алюминия со степенью пропускания 40 и 35% со-

ответственно. При этом следует отметить, что увеличение концентрации добавок в электролите в интервале значений 0,1 – 0,5 г/л приводит к снижению степени пропускания света для электролита с добавкой ТМДДАБ и увеличению с добавкой ДМБДДАБ.

Электротранспортные свойства остовных алюминиевых структур изучались с помощью двухзондового метода измерения электросопротивления формируемых структур. Установлено, что образец полученный в 0,5 М растворе щавелевой кислоты с 1 г/л ДМБДДАБ является лучшим, так как после травления в растворе 0,6 М H_3PO_4 и 0,2 М CrO_3 его поверхностное электросопротивление лежит в диапазоне от 40 до 100 Ом, во всех трёх точках измерения.

Таким образом, оптимальным методом формирования проводящей и прозрачной алюминиевой матрицы для жидкокристаллических устройств является сквозное анодирование тонких пленок алюминия в 0,5 М растворе щавелевой кислоты с 1 г/л ДМБДДАБ при температуре 40⁰С и последующее травление оксида алюминия растворе 0,6 М H_3PO_4 и 0,2 М CrO_3 . Получаемые таким способом алюминиевые структуры имеют величину коэффициента светопропускания на уровне 40-50%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Design and application of anisotropic nanostructured conductive and alignment coatings / V. Zhyllinski [et al.] // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2015. – Vol. 609, N. 3. – P 129-134.

2. Design of Structured Surfaces and Anisotropic Materials for Display and Photonic Applications / V. Bezborodov [et al.] // Society for information display. SID Symposium Digest of Technical papers. Proceedings: Eurodisplay 2015. – 2015. – Vol. 46, Iss. 1. – P.93-97.

3. Formation of nanostructured aluminum mesh for display applications / V. Zhyllinski [et al.] // International Conference «Nanomeeting-2015. – Singapore: Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2015. – P. 560-563.

4 Фогель, В.А. Электрохимический метод контроля защитных плёнок / В.А. Фогель // Электронная техника. Сер. 2, Полупроводниковые приборы. – 1971. – Вып. 1 (58). – С.87 – 93.

В.А. Кукареко, д-р физ.-мат. наук;
А.Г. Кононов, канд. физ.-мат. наук
(Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск);
Л.С. Цыбульская, канд. хим. наук;
С.С. Перевозников; О.Г. Пуровская
(НИИ физико-химических проблем БГУ, г. Минск)

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ
И ТРИБОМЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ–ФОСФОР,
ОТОЖЖЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Интерес к электрохимически и химически осажденным покрытиям Ni–P вызван уникальным комплексом присущих этим материалам физико-химических и механических свойств. В частности, покрытия Ni–P характеризуются достаточно высокой твердостью, коррозионной стойкостью и износостойкостью, невысоким и стабильным во времени переходным электрическим сопротивлением, а также способностью к пайке и ультразвуковой сварке. Вместе с тем влияние отжига на структуру и триботехнические свойства покрытий Ni–P изучены недостаточно. Целью настоящей работы являлось исследование влияния отжига при различных температурах на структурное состояние, твердость и триботехнические свойства покрытий Ni–P.

Покрытия Ni–P были получены методом электрохимического осаждения из электролита никелирования с добавкой фосфористой кислоты в качестве поставщика фосфора. Осаждение покрытий Ni и Ni–P проводили в термостатируемой ячейке ($60 \pm 2^\circ\text{C}$) при вертикальном колебании катода с частотой 30 мин^{-1} и плотности катодного тока $3\text{--}6 \text{ А/дм}^2$. Содержание фосфора в покрытии определяли колориметрически; оно составляло от 1,5 до 23,0 ат. %. В качестве подложки использовали цилиндрические медные образцы ($\varnothing 10 \text{ мм}$, высота 7 мм). Структуру и фазовый состав покрытий изучали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3.0 в монохроматизированном CoK_α излучении. Микротвердость покрытий измеряли на приборе DuraScan 20 при нагрузке 50 г (0,49 Н). Триботехнические испытания проводили в режиме трения без смазочного материала на трибометре АТВП, работающем по схеме возвратно-поступательного перемещения цилиндрического образца по контртелу со скоростью 0,1 м/с при давлении 1 МПа. В качестве контртела использовали пластину из закаленной стали У8. Отжиг покрытий проводили при температуре 520 К в течение 0,5–10 ч и при 620 К в течение 1 ч.

Фазовый состав, дюрOMETрические и триботехнические свойства электроосажденных покрытий Ni–P с содержанием фосфора в широком интервале – от 1,5 до 23,0 ат. % – исследован в работе [1]. Показано, что в исходном (не отожженном) состоянии покрытия с содержанием фосфора от 1,5 до 7,5 ат.% имеют однофазную поликристаллическую структуру твердого раствора фосфора в никеле с ГЦК кристаллической решеткой. Покрытия с содержанием фосфора 7,5 и 9,0 ат.% имеют смешанную аморфно-кристаллическую структуру. В покрытиях с содержанием фосфора ≥ 10 ат.% регистрируется аморфная структура [1]. Покрытия в поликристаллическом и аморфно-кристаллическом состоянии имеют твердость 600-670 HV 0,05, тогда как твердость аморфного покрытия составляет 530-550 HV 0,05.

Низкотемпературный отжиг при 520 К чистого никелевого покрытия не приводит к существенным изменениям в значениях параметра кристаллической решетки никеля (рисунок 1а) и его микротвердости (рисунок 1б). Отжиг покрытий с содержанием фосфора 1,5 - 23,0 ат.% при 520 К не приводит к образованию фосфидных фаз, однако при этом обнаруживается значительное возрастание параметра кристаллической решетки матричного твердого раствора (рисунок 1а) и увеличение твердости покрытий (рисунок 1б). В частности, значения твердости покрытий Ni_{94,5}P_{5,5} и Ni_{92,5}P_{7,5} на начальных стадиях отжига при 520 К возрастают до 870-875 HV 0,05. При увеличении продолжительности отжига микротвердость покрытий незначительно снижается (рисунок 1б).

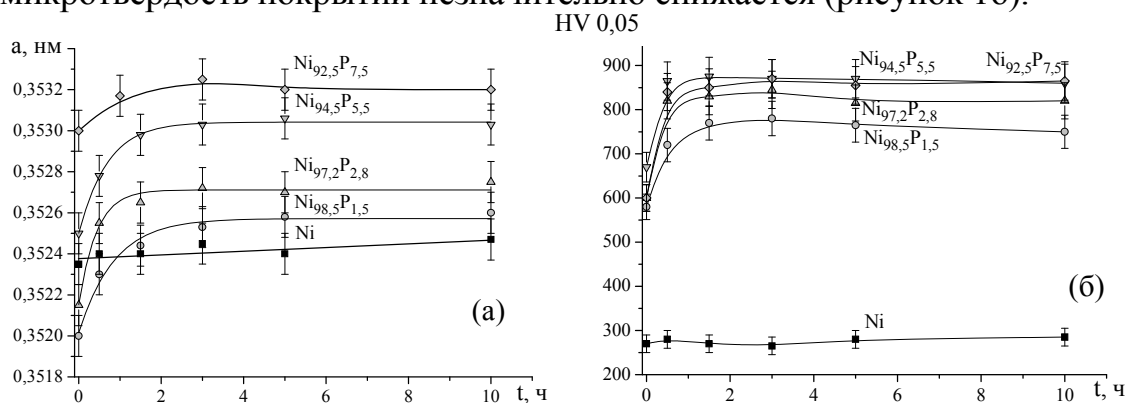


Рисунок 1 – Зависимость значений параметра кристаллической решетки покрытий Ni–P (а) и микротвердости (б) от продолжительности изотермического отжига при 520 К

Анализируя полученные данные можно прийти к заключению, что существенный прирост значений параметра кристаллической решетки и увеличение твердости покрытий при низкотемпературном отжиге можно объяснить переходом атомов фосфора из позиций замещения в позиции внедрения. Протекание указанного процесса может происходить по механизму квазихимической реакции диссоциации узельного атома примеси

A_s на межузельный атом примеси A_i и вакансию V по типу $A_s \leftrightarrow A_i + V$ [2, 3]. Механизм диссоциации узельных атомов примеси впервые был предложен Франком и Тарнбаллом [4] для описания диффузии Cu в Ge. Модель реакции диссоциации в настоящее время широко используется для описания процессов диффузии в полупроводниковых материалах для гибридных твердых растворов, в которых атомы примесей (Cu, Au, Pt, Zn, Ni) располагаются в кристаллической решетке растворителя (Si, Ge) одновременно, как в позициях замещения, так и в позициях внедрения. Термодинамической движущей силой процесса может выступать образование ковалентных связей между атомами фосфора и никеля [5].

Переход атомов фосфора из позиций замещения в позиции внедрения приводит к образованию полей атомных смещений в окрестностях межузельных атомов фосфора и возрастанию параметра кристаллической решетки твердого раствора фосфора в никеле, а также к увеличению микротвердости покрытий. Снижение микротвердости покрытий после длительного отжига при 520 К вызвано уменьшением плотности линейных дефектов кристаллической структуры.

Высокотемпературный отжиг при 620 К покрытия с содержанием фосфора 5,5 ат. % приводит к выделению фазы Ni_3P . Микротвердость отожженного покрытия $Ni_{94,5}P_{5,5}$ составляет 850 HV 0,05 (рисунок 2а). Отжиг при 620 К аморфных покрытий с содержанием фосфора 12,0; 15,0 и 23,0 ат.% приводит к их кристаллизации.

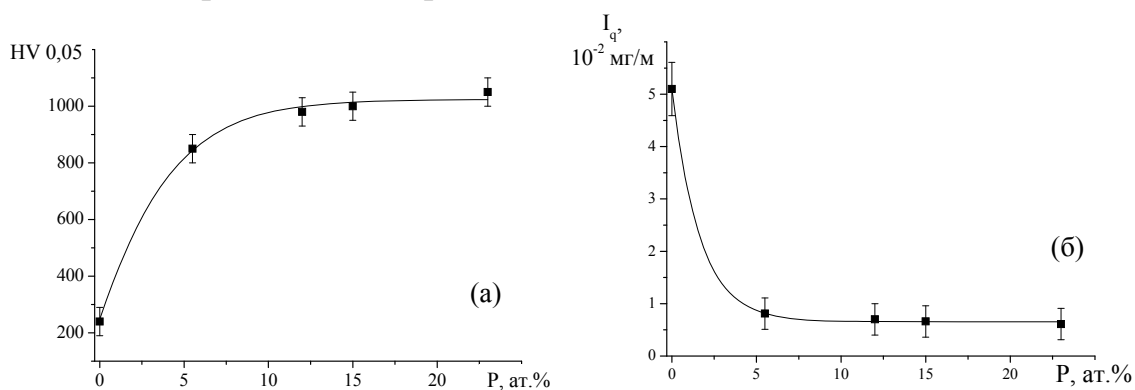


Рисунок 2 – Зависимость микротвердости (а) и интенсивности изнашивания (б) отожженных при 620 К покрытий Ni–P от содержания в них фосфора

При этом регистрируется выделение фаз Ni_3P и Ni_5P_2 . Повышение содержания фосфора в покрытиях сопровождается увеличением объемной доли выделяющихся при отжиге фосфидов [1]. Микротвердость отожженных при 620 К покрытий $Ni_{88}P_{12}$, $Ni_{85}P_{15}$ и $Ni_{77}P_{23}$ составляет 980, 1000 и 1050 HV 0,05, соответственно (рисунок 2а). На рисунке 2б приведены зависимости интенсивности изнашивания отожженных при 620 К

покрытий. Можно видеть, что отожженные покрытия Ni–P с содержанием фосфора более 5,5 ат.% характеризуются относительно высокой износостойкостью. Наиболее высокий уровень износостойкости фиксируется для отожженных аморфных покрытий Ni₈₅P₁₅ и Ni₇₇P₂₃.

Заключение

Исследованы структура и физико-механические свойства электроосажденных покрытий Ni–P с различным содержанием в них фосфора после отжига при температурах 520 и 620 К. Показано, что низкотемпературный отжиг поликристаллических покрытий Ni–P сопровождается существенным увеличением параметра кристаллической решетки твердого раствора фосфора в никеле и возрастанием твердости покрытий. Сделано заключение, что увеличение твердости и параметра кристаллической решетки твердого раствора покрытий Ni–P при низкотемпературном отжиге связано с переходом атомов фосфора из позиций замещения в позиции внедрения, протекающим по диссоциативному механизму Франка-Тарнбалла. Установлено, что в поликристаллических покрытиях Ni–P в результате отжига при 620 К происходит выделение фазы Ni₃P; в аморфных покрытиях – наряду с фазой Ni₃P образуется фаза Ni₅P₂. Микротвердость отожженных покрытий при 620 К с увеличением содержания в них фосфора возрастает до 1050 HV 0,05, регистрируется также и увеличение износостойкости. Наиболее высокий уровень износостойкости фиксируется для отожженных аморфных покрытий Ni₈₅P₁₅ и Ni₇₇P₂₃.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ганавати Б., Кукареко В.А., Цыбульская Л.С., Перевозников С.С. Структурное состояние и износостойкость покрытий Ni–P // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: Сб. научных трудов. В 3-х кн. Кн.1. Материаловедение. – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2014. – С. 68-79.
2. Wilcox, W.R. Mechanism of Gold Diffusion into Silicon / W.R. Wilcox, T.J. La Chapelle // J. Appl. Phys. – 1964. – Vol. 35. – P. 240–246.
3. Mehrer H. Diffusion in Solids. – Springer, 2007. – P. 651.
4. Frank, F.C. Mechanism of Diffusion of Copper in Germanium / F.C. Frank, D. Turnbull // Phys. Rev. – 1956. – Vol. 104. – P. 617–618.
5. Yu, H.S. A comparative study on the crystallization behavior of electroless Ni–P and Ni–Cu–P deposits / H.S. Yu, S.F. Luo, Y.R. Wang // Surf. Coat. Technol. – 2001. – Vol. 148. – P. 143–148.

А.А. Черник, зав. кафедрой, канд. хим. наук;
И.В. Антихович, мл. науч. сотр.;
И.М. Жарский, проф., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ТАРТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Одним из перспективных направлений современной гальванотехники является создание композиционных электролитических покрытий (КЭП). КЭП получают при совместном осаждении металла с частицами различного размера и вида [1-3], что позволяет получать покрытия с новыми свойствами: увеличить микротвердость и износостойкость, уменьшить пористость. Данные по влиянию алмаза различных модификаций в КЭП на его свойства широко представлены в литературе [1]. Интерес представляет изучение механизма соосаждения металла со второй фазой.

Цель работы – изучить кинетические особенности разряда и ионизации никеля в тартратном электролите никелирования без и в присутствии ультрадисперсных алмазов.

Концентрация Ni^{2+} в электролитах варьировалась в диапазоне 0,25–1 моль/дм³, сегнетовой соли 0,1–0,3 моль/дм³. Необходимое значение pH электролитов устанавливали концентрированной H_2SO_4 или NaOH .

Электрохимические исследования осуществляли с помощью потенциостата IPC-Pro-M в стандартной трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный. Значения потенциалов пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода. Температура поддерживалась с помощью жидкостного термостата 50К-20/0.05-03 с точностью поддержания температуры $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Анодами служила никелевая лента толщиной 1,5 мм из металлургического никеля марки Н0. Величину выхода по току определяли гравиметрическим методом. В качестве инертной фазы использовали 5 % раствор УДА (НПЗАО «СИНТА», РБ). Для поддержания частиц во взвешенном состоянии при введении очередной порции частиц УДА перед каждым электролизом осуществляли ультразвуковую обработку раствора.

При низком содержании тартрат-иона (0,1–0,2 моль/дм³) на катодных поляризационных кривых наблюдаются перегибы, что вероятно связано с подщелачиванием прикатодного слоя и вследствие этого изменением природы разряжающихся частиц. Увеличение температу-

ры с 30 до 70 °С на поляризационных кривых наблюдаются перегибы при более высоких плотностях тока, область перемещается соответственно с 0,04 А/см² до 0,07 А/см², что расширяет область рабочих плотностей тока. При плотности тока 0,05 А/см² наблюдается уменьшение поляризации на 0,5 В. Авторы [4] отмечают высокую катодную поляризацию тарtratных электролитов по отношению к прочим гомологам, которую связывают с образованием более прочных комплексов никеля. При нагреве раствора до 60 °С сегнетова соль разлагается.

Увеличение концентрации тарtrat-иона с 0,1 до 0,2 моль/дм³ при концентрации никеля 1,35 моль/дм³ практически не меняет ход поляризационной кривой, при концентрации 0,7 моль/дм³ наблюдается сдвиг в катодную область на 0,3 В при 0,05 А/см², что свидетельствует об образовании комплексов в данном электролите.

Следует отметить, что подбирая оптимальный состав и используя в качестве буферной и комплексообразующей добавки сегнетову соль, а не винную кислоту удалось найти соотношения, позволяющие осаждать никелевые покрытия с выходом по току до 85–100 %. В то время как при использовании винной кислоты и ее гомологов [4] ВТ_к не превышал 60 %.

Повышение значения рН раствора также способствует увеличению выхода по току до 98 % (Ni²⁺ 1 моль/дм³, тарtrat-ион 0,3 моль/дм³). Однако при таком значении рН раствор нестабилен, вероятно вследствие невысокой растворимости сегнетовой соли (63 г на 100 г воды). Повышение концентрации тарtrat-иона уменьшает катодный выход по току на 10–15 % при концентрации никеля 0,7 моль/дм³ и на 20–25 % при концентрации 1 моль/дм³. Повышение температуры не оказывает значительного влияния ни на выход по току, ни на качество покрытия. Наиболее оптимальные составы тарtratных электролитов: 0,7 моль/дм³ Ni²⁺ 0,2 моль/дм³ тарtrat-ион и 1 моль/дм³ Ni²⁺ 0,1 моль/дм³ тарtrat-ион. Электролит с концентрацией никеля 0,25 моль/дм³ использовать нецелесообразно вследствие низкого выхода по току (до 50 %).

Из всех электролитов осаждаются светло-серые покрытия с небольшим блеском. Понижение выхода по току, как правило, не сказывается на качестве покрытия, иногда по краям появляется шелушение и при активном выделении водорода – питтинг или полосы.

На анодных кривых в тарtratных электролитах наблюдается один пик окисления в области потенциалов 0,1–0,5 В. При увеличении температуры в электролите с низким содержанием никеля 0,25 моль/дм³ на анодной кривой наблюдается небольшой пик окисления в области потенциалов ~0,1 В, что вероятно связано с образова-

ем NiO, при этом анодная поляризация уменьшается на 0,5 В при увеличении температуры на 40 °С (с 30 до 70 °С) при плотности тока 0,05 А/см². При температуре 60-70 °С пик окисления отсутствует. В более концентрированных составах пик окисления лежит в области 0,08–0,15 В и до плотности тока 0,05 А/см².

Влияние концентрации тартрат-иона и никеля на анодные поляризационные кривые на никелевом электроде при температуре 20 °С представлено на рисунке 1, а.

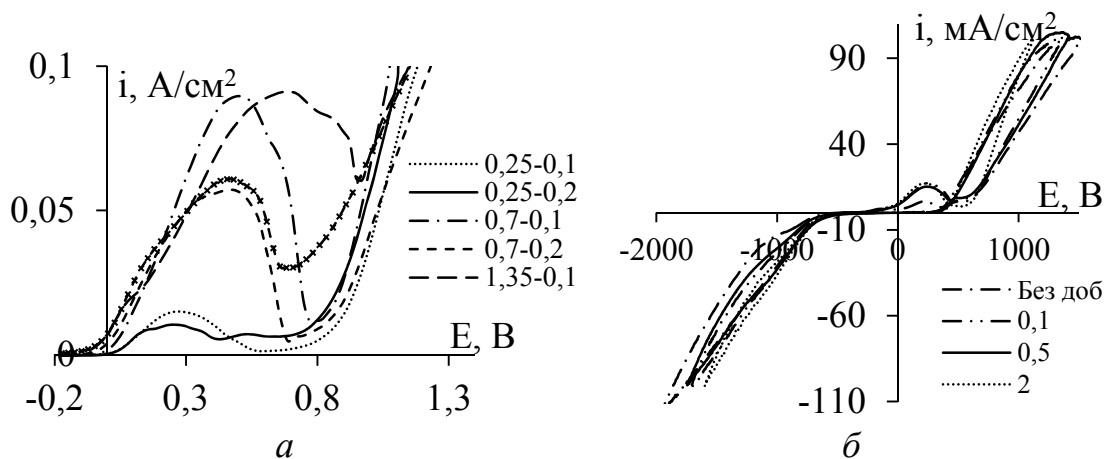


Рисунок 1 – а – Влияние концентрации никеля (0,25; 0,7; 1,35 моль/дм³) и тартрат-иона (0,1; 0,2 моль/дм³) на анодные поляризационные кривые на никелевом электроде при температуре 20 °С; б – Циклические вольтамперные кривые из электролита с концентрацией Ni²⁺ 0,25 моль/дм³, тартрат-иона 0,1 моль/дм³ и УДА (0–2 г/дм³) на никеле при скорости развертки 5 мВ/с

Увеличение концентрации тартрат-иона (рисунок 1, а) уменьшает пик окисления на 0,005 А/см² при концентрации никеля 0,25 моль/дм³ и на 0,03 А/см² при концентрациях никеля 0,7 и 1,35 моль/дм³, что способствует увеличению анодного выхода по току (таблица 3.16). Влияние УДА на поляризационные кривые никеля представлено на рисунке 1, б.

Пик окисления находится в области потенциалов 0,3 В, что совпадает с данными полученными в отсутствие УДА при аналогичных концентрациях всех компонентов.

Катодные поляризационные кривые в присутствии УДА в тартратных электролитах сдвигаются в электроотрицательную область на 0,2-0,3 В.

По поляризационным кривым, построенным в полулогарифмических координатах, рассчитаны основные кинетические параметры разряда и ионизации никеля (таблица 1).

Таблица 1 – Кинетические параметры никеля

tart	Ni ²⁺ 1 моль/дм ³						$i_0, \text{A/м}^2$	α_k
		катодный участок, В		анодный участок, В				
	Т°С	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>			
0,1	20	-0,394	0,168	-0,203	0,110	$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,17	
	50	-0,306	0,147	-0,276	0,126	$8,3 \cdot 10^{-3}$	0,22	
0,2	20	-0,430	0,144	-0,179	0,112	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,20	
	50	-0,280	0,154	-0,217	0,106	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,21	
	с _{УДА} , Г/л	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	$i_0, \text{A/м}^2$	α_k	
0,2	0,01	-1,198	0,212	-0,201	0,333	$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,09	
0,2	0,5	-1,660	0,520	-0,273	0,456	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,06	
0,2	2	-0,721	0,798	-0,324	0,226	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,13	

Коэффициент *a* изменяется незначительно от 0,34 до 0,62. Коэффициент *b* реакции восстановления никеля в уравнении Тафеля находится в интервале от -0,12 до 0,33 В, что свидетельствует о замедленности стадии переноса электрона. При введении УДА увеличивается значение коэффициента *b*, что свидетельствует о смене лимитирующей стадии.

Установлено, что на кинетику разряда и ионизации никеля значительное влияние оказывают соотношения концентраций основных компонентов, ультрадисперсные алмазы оказывают влияние на процесс восстановления никеля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буркат Г.К., Горницкий И.В., Долматов В.Ю. Электроосаждение никеля в присутствии нанокремниевых добавок / Известия Санкт-Петербургского Государственного Технологического Института (Технического Университета). – 2011. – 37, №11. – С. 97–99
2. Lekka, M. Corrosion and wear resistant electrodeposited composite coatings / M. Lekka, N. Kouloumbi, M. Gajo, P.L. Bonora / Electrochimica Acta. – 2005. – Vol. 50. – P. 4551–4556
3. Lee, Hong-Kee Codeposition of micro- and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating / Hong-Kee Lee, Ho-Young Lee, Jun-Mi Jeon / Surface & Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – P. 4711–4717
4. Спиридонов, Б.А. Электроосаждение никелевых покрытий из сернокислых электролитов с окси- и дикарбоновыми кислотами / Б.А. Спиридонов, Ю.В. Соколов // Гальванотехника и обработка поверхности, 2007, Т. 15, № 1. – С. 23–27

^{1,2}Т.Н. Воробьева, проф., д-р хим. наук;
²А.С. Шуляк; ¹А.В. Кобец; ²А.О. Конаков;
¹О.Н. Врублевская, доц., канд. хим. наук
(¹НИИ ФХП БГУ, ²БГУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ SnO_2 И SiO_2 НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ И СВОЙСТВА МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯХ ИЗ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ

Изделия из алюминия, цинка, железа и сплавов на основе этих металлов широко применяются в машино-, авиа-, станко-, приборостроении, изготовлении различной фурнитуры. Для улучшения коррозионной устойчивости, придания декоративного внешнего вида, повышения электропроводности на изделия электрохимически осаждают металлические покрытия, в частности, медные. Их нередко подвергают финишной обработке – химическому или электрохимическому осаждению окрашенных слоев композиционных материалов [1]. Обеспечить хорошее качество покрытий – равномерность, плотность и беспористость, высокую адгезию – крайне трудно, поскольку все перечисленные металлы подвергаются коррозии как в кислых, так и в щелочных электролитах, особенно заметной на начальных стадиях электроосаждения. Это ухудшает не только внешний вид и защитные свойства покрытий, но и их адгезию к подложке, а также стабильность используемых электролитов [2]. Более того, сплавы цинка, алюминия, железа неоднородны по составу и микроструктуре.

В предыдущих публикациях авторов статьи было показано, что введение в пирофосфатный электролит меднения частиц диоксида олова в виде золя или ультрадисперсного порошка обеспечивает осаждение плотных мелкозернистых покрытий на алюминии, цинке и их сплаве (ЦАМ) [3]. Цель данной работы – расширить круг изучаемых активных металлов, включив в него сталь, испытать в качестве структурообразующей добавки в электролит золь не только диоксида олова, но и диоксида кремния, выявить природу влияния зольей SnO_2 и SiO_2 на процессы электрокристаллизации меди, адгезию и защитные свойства покрытий на изделиях из активных металлов.

Для выполнения поставленных задач разработаны методики синтеза зольей диоксидов олова(IV) и кремния(IV) с размерами наночастиц в пределах 2–6 нм, устойчивых в слабощелочном электролите меднения. Синтез золя SnO_2 осуществляли аммиачным гидролизом $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по методикой, описанной в [3]. Золь SiO_2 синтезировали гидролизом водного раствора силиката натрия соляной кислотой до достижения pH 2,0 с

последующим созреванием в течение трех суток по модифицированной методике, сходной с описанной в [4].

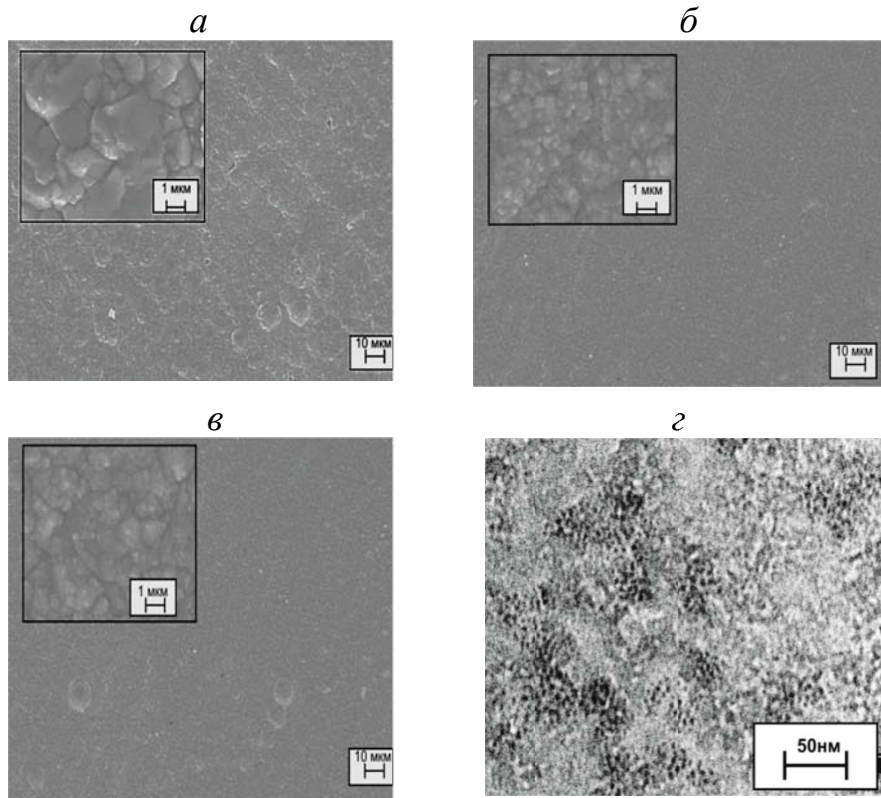
Подобран пирофосфатный раствор электрохимического осаждения меди с pH 8,2, в котором в наибольшей мере в сравнении с другими электролитами подавлены процессы коррозии активного металла подложки (цинка, алюминия, железа) и обеспечена устойчивость наночастиц золей SnO_2 и SiO_2 по отношению к процессам коагуляции, седиментации и растворения. Выявлено, что оптимальная концентрация наночастиц SnO_2 и SiO_2 в электролите составляет около $0,5 \text{ г/дм}^3$. При меньших концентрациях действие добавок незаметно, а при больших покрытия становятся матовыми, ухудшается их качество и снижается скорость роста. По результатам EDX анализа содержание диоксидов в медных покрытиях не превышает 1 мол. %.

Выявлено, что введение золей SnO_2 и SiO_2 в пирофосфатный электролит в количестве $0,5\text{--}1,0 \text{ г/дм}^3$ не влияет на скорость осаждения меди на всех изученных подложках, которая при оптимальной плотности тока $1,0 \text{ А/дм}^2$ составляет $11\text{--}12 \text{ мкм/ч}$. Вместе с тем наночастицы диоксидов оказывают существенное влияние на процессы электрокристаллизации и микроструктуру покрытий. Так, показано, что при указанных содержании золей SnO_2 и SiO_2 в электролите и плотности тока наночастицы являются центрами зародышеобразования.

Процесс нуклеации изучали, анализируя вид хроноамперограмм (транзиентов тока), описывающих поведение электродов из меди и сплавов алюминия в электролите с добавкой наночастиц диоксида кремния и без нее. Вид экспериментальных транзиентов тока сопоставляли с теоретическими зависимостями для мгновенной и прогрессирующей нуклеации. Согласно полученным результатам в присутствии диоксида кремния в электролите проявляется механизм мгновенной нуклеации. Такое зародышеобразование обуславливает формирование мелкозернистых однородных, плотных покрытий, что подтверждается результатами СЭМ исследования морфологии поверхности покрытий (рисунок). Размеры зерен в медных покрытиях, осажденных на ЦАМ в отсутствие диоксидов олова и кремния, составляют $1\text{--}7 \text{ мкм}$, покрытия рыхлые, зерна неплотно примыкают друг к другу. Покрытия, осажденные на ЦАМ в присутствии $0,5 \text{ г/л}$ диоксидов кремния или олова в электролите значительно более мелкозернистые (размеры зерен $0,3\text{--}3,0 \text{ мкм}$) и плотно упакованные.

Аналогичное влияние золя в электролите на микроструктуру медных покрытий наблюдается в случае всех изученных подложек, хотя конкретные размеры зерен в покрытиях, несмотря на их существенную толщину $6\text{--}8 \text{ мкм}$, довольно существенно зависят от природы и морфо-

логии поверхности подложки. Наиболее мелкозернисты покрытия на цинке и электрохимически полированной стали. Наиболее грубозернистые покрытия с большим разбросом зерен по размерам осаждаются на изделиях из ЦАМ. Введение золь в электролит обеспечивает принципиальное совершенствование микроструктуры покрытий.



а-в – метод СЭМ, поверхность покрытий толщиной 7 мкм, осажденных при плотности тока 1 А/дм²; *г* – метод ПЭМ, наночастицы золя;
а – SiO₂ в растворе отсутствует, *б* – электролит с добавкой золя SiO₂,
в – электролит с добавкой аэросила

Рисунок – Фотографии медных покрытий на поверхности ЦАМ и наночастиц золя диоксида кремния

Влияние наночастиц диоксидов олова и кремния на процессы зарождения и роста зерен, несомненно, связано с высокой поверхностной энергией наночастиц, обуславливающей их способность адсорбироваться на растущей поверхности катода и, в свою очередь, адсорбировать восстанавливаемые ионы металла. Это заключение подтверждается рядом фактов. Во-первых, влияние золь на микроструктуру покрытий выражено сильнее, чем влияние ультрадисперсных и нанодисперсных порошков SnO₂ или аэросила (см. рисунок и данные [4]).

Во-вторых, влияние золь не связано с проявлением наночастицами электрокаталитической активности, о чем свидетельствует форма катодных ветвей вольтамперограмм, отражающих поведение электродов из

меди, алюминия, цинка, ЦАМ и стали в электролите меднения в отсутствие и в присутствии золей диоксидов кремния и олова.

В-третьих, адсорбция введенных в электролит наночастиц SnO_2 и SiO_2 на поверхности катода из активного металла в существенной мере замедляет коррозию подложки в электролите меднения, что установлено по факту пониженной величины анодных токов окисления электродов из алюминия, цинка, ЦАМ, стали в электролите с добавкой золей. Замедление коррозии активных металлов в электролите на начальных стадиях электроосаждения меди благоприятным образом сказывается на стабильности электролита и на адгезии покрытий. Так, через 3–4 недели эксплуатации пирофосфатного электролита в отсутствие золя, осаждаемые на изделиях из ЦАМ медные покрытия становятся неравномерными, пористыми, с многочисленными вздутиями, что не характерно для электролита с добавками золей. Адгезия покрытий к поверхности ЦАМ при наличии золей в электролите существенно выше, чем в их отсутствие. Об этом свидетельствуют результаты адгезионных испытаний термическим ударом (нагрев до 250°C в течение 15 мин с последующим резким охлаждением).

Данные о положительном влиянии адсорбции наночастиц золей на поверхности изделий из активных металлов на зародышеобразование и замедление коррозии металла подложки при осаждении медных покрытий, а также ранее полученные результаты о контактном осаждении оловянных покрытий на изделия из цинка [5] позволили предложить метод предварительной подготовки изделий из активных металлов. Он испытан на подложках из ЦАМ и заключается в образовании промежуточного слоя композиционного материала, состоящего из контактно осажденного олова и наночастиц золя гидроксосоединений Sn(II) . Для формирования такого подслоя использован органозол, полученный контролируемым гидролизом $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в изопропанол в присутствии следовых количеств соляной кислоты, впервые предложенный авторами настоящей работы в [6]. Показано, что такая обработка в значительной степени выравнивает поверхность изделий из ЦАМ. Осаждаемые из пирофосфатного электролита медные покрытия на обработанных указанным способом изделиях характеризуются равномерностью, сплошностью, отсутствием пор.

Показано, что описанные изменения микроструктуры медных покрытий и повышение их адгезии к поверхности изделий из активных металлов при осаждении из коллоидных электролитов благоприятным образом сказываются на защитной способности покрытий. Так, унос массы в 3 % растворе NaCl образцов с медными покрытиями толщиной ~ 7 мкм на изделиях из ЦАМ уменьшается в 1,3 раза при введении

в пиррофосфатный электролит золя SiO_2 . При хранении в течение двух месяцев на воздухе образцов с покрытием Cu-SiO_2 на их поверхности отсутствуют пятна коррозии, в то время как они интенсивно образуются на образцах с покрытиями из меди. Покрытия Cu-SnO_2 на изделиях из ЦАМ обладают лучшим защитным действием в растворах как хлорида натрия, так и серной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1 Воробьева, Т.Н. Электроосаждение защитно-декоративных покрытий на основе оксо- и гидроксо соединений меди / Т.Н. Воробьева, О.В. Рева, О.Н. Врублевская, Е.А. Лавринович // Гальванотехника и обработка поверхности. 2002. – Т. 10, № 3. – С.31–40.

2 Бельский, М.А. Электроосаждение металлических покрытий / М.А. Бельский, А.Ф. Иванов. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.

3 Насонова, Д. И. Электрохимическое осаждение покрытий Cu-SnO_2 на алюминий / Д. И. Насонова, Т. Н. Воробьева, С. К. Позняк. Сб. статей Свиридовские чтения. Минск: БГУ, 2013. – Вып. 9. – С. 121–131.

4 Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – Москва: Академкнига, 2006. – 286 с.

5 Tselesh, A.S. Study on factors affecting the microstructure of tin coatings cemented on zinc (Part 1) / A.S. Tselesh, Lee Hong-Kee, Seok-Bon Koo, T.N. Vorobyova // Transactions of the Institute of Metal Finishing. – 2006. – Vol. 84, №4. – P. 206–210.

6 Kobets, A. Electroless nickel plating on silicate glass sensitized with Sn(II) containing organosol / A. Kobets, T. Vorobyova // Proceedings of the Intern. Conf. “Nanomeeting – 2011” Minsk, Belarus. Singapore: World Sci. Publish. Co. 24–27 May 2011. – P. 369–372.

УДК 620.197:621.793.14

В.Г. Матыс, доц., канд. хим. наук;
В.В. Поплавский, доц., канд. физ.-мат. наук
(БГТУ, г. Минск)

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА СТАЛЯХ, ГАЛЬВАНИЧЕСКИ СОВМЕСТИМЫЕ С АЛЮМИНИЕВЫМ СПЛАВОМ Д16

Алюминий и его сплавы при контакте со сталями могут подвергаться интенсивной коррозии. В частности, это имеет место при фик-

сацией конструкций на основе алюминия с применением стального крепежа. Одним из методов защиты алюминия и его сплавов от контактной коррозии является нанесение на стальные детали металлических покрытий, гальванически совместимых с алюминием. Наиболее подходящими являются кадмиевые и цинковые покрытия, которые имеют близкие с алюминием электродные потенциалы. Гальванические методы осаждения таких покрытий не лишены недостатков, важнейшие из которых связаны как с экологическими, так и с техническими проблемами. Электрохимическое осаждение алюминия из водных растворов невозможно. В этой связи представляется целесообразным исследовать возможности применения альтернативных гальваническому вакуумных методов формирования покрытий.

Ранее нами исследованы защитные слои, формируемые на поверхности углеродистой и нержавеющей сталей ионно-ассистированным осаждением кадмия, цинка и алюминия из плазмы вакуумного дугового разряда импульсного ионного источника в режиме, при котором металл вводится в каталитический слой наноразмерного уровня в неравновесных условиях обработки ускоренными ионами осаждаемого металла [1]. Установлено, что коррозионные характеристики образцов сталей со слоями, сформированными ионно-ассистированным осаждением кадмия, цинка и алюминия, сходны с характеристиками сталей с покрытиями, полученными гальваническим осаждением кадмия и цинка. С учетом малой толщины формируемых многокомпонентных слоев (50–80 нм против 10 мкм в случае гальванических покрытий) можно заключить, что ионно-ассистированное осаждение металлов оказывает существенное влияние на скорость контактной коррозии алюминия и алюминиевого сплава. В сравнении с гальваническим вакуумное ионно-ассистированное осаждение отличается простотой подготовки поверхности подложек, одностадийностью, экологической безопасностью и экономичностью.

В данной работе исследована возможность комбинированного формирования гальванически совместимых покрытий с применением гальванического и вакуумного осаждения металлов.

Гальванические покрытия толщиной 12 мкм сформированы на поверхностях образцов углеродистой Ст3 и нержавеющей 12Х18Н9Т сталей из аммиакатных электролитов цинкования и кадмирования. На гальванических цинковых и кадмиевых покрытиях дополнительно формировались слои путем вакуумного ионно-ассистированного осаждения цинка, хрома, алюминия или ванадия в режиме, при котором осуществляется осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с подложкой ускоренными ионами того же металла.

На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения поверхности образцов нержавеющей стали со слоями, полученными ионно-ассистированным осаждением алюминия на кадмиевое покрытие (а) и непосредственно на сталь (б). В составе первого слоя (а) преобладает содержание кадмия; в составе слоя (б) толщиной ~50 нм – железа и других компонентов стали 12Х18Н9Т.

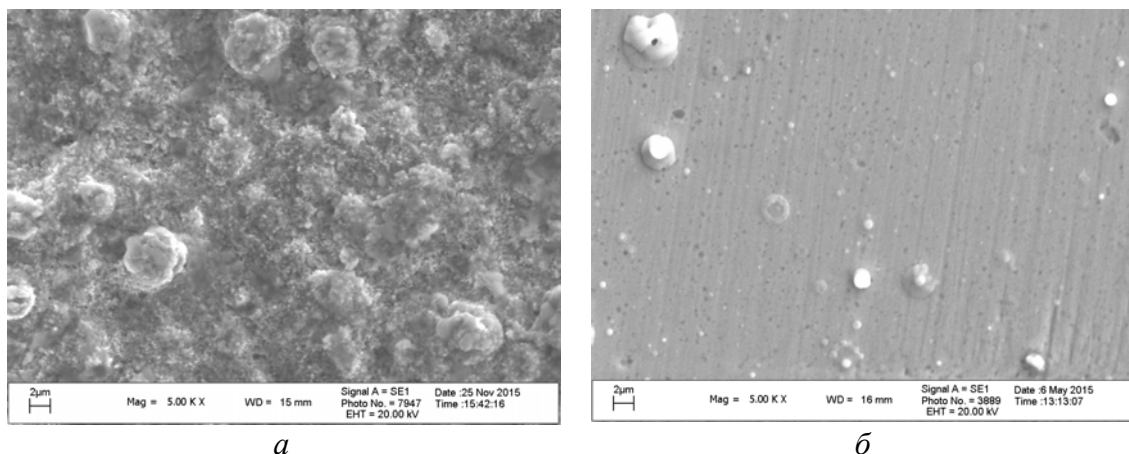
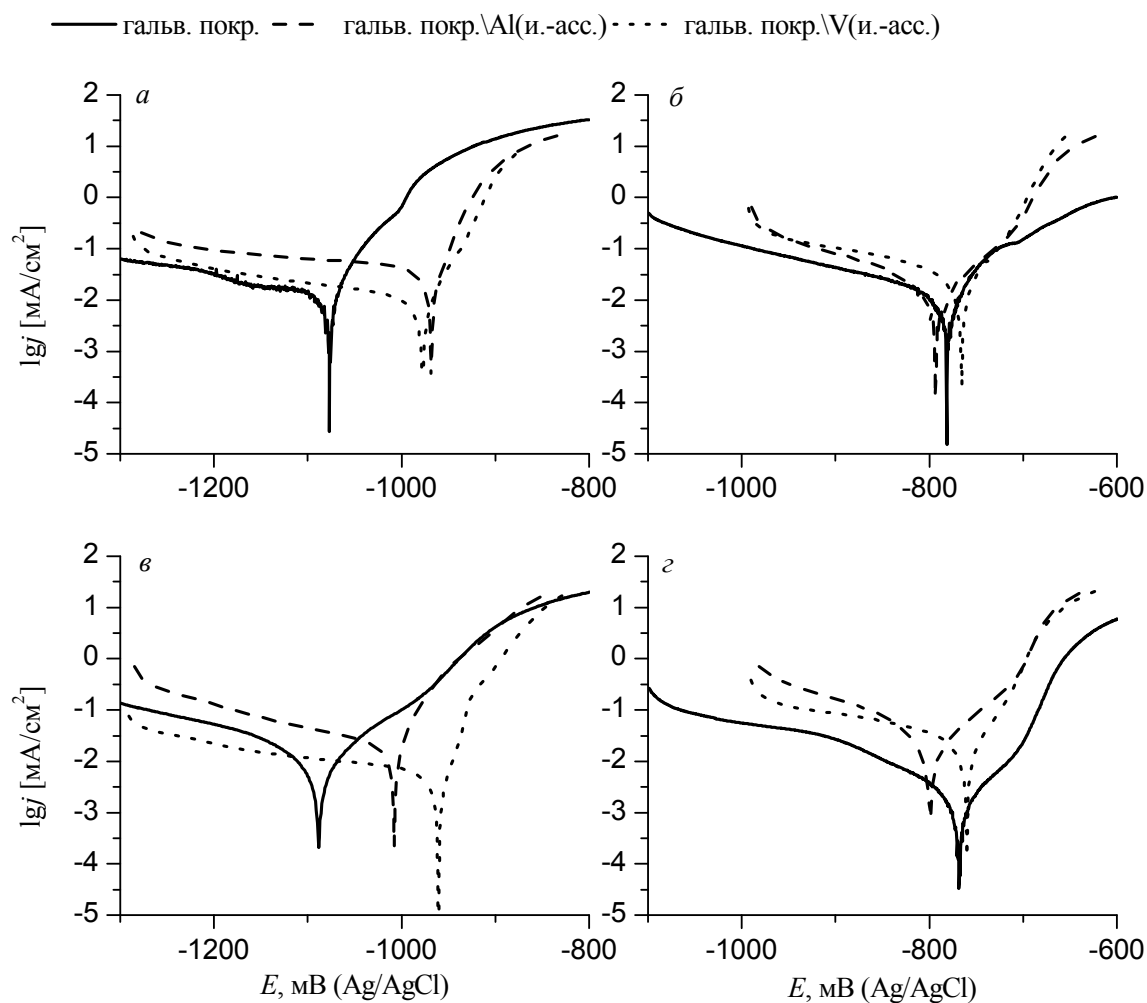


Рисунок 1 - Электронно-микроскопические изображения поверхности образцов нержавеющей стали со слоями, полученными ионно-ассистированным осаждением алюминия на кадмиевое покрытие (а) и непосредственно на сталь (б)

Проведены исследования коррозионной стойкости как образцов сталей с полученными покрытиями, так и алюминиевого сплава Д16 в гальванических парах с образцами сталей.

Электрохимическая диагностика устойчивости к коррозии покрытий на сталях проводилась методом поляризационных кривых в 3%-м растворе NaCl. На рис. 2 и в табл. 1 представлены результаты поляризационных измерений. Обнаруживается, что ионно-ассистированное осаждение металлов на гальванические цинковые покрытия на сталях приводит к заметному смещению потенциала коррозии в анодную область, что повышает термодинамическую устойчивость покрытий к коррозии. Осаждение металлов на поверхность гальванических цинковых и кадмиевых покрытий приводит в основном к возрастанию плотности тока коррозии, что свидетельствует о снижении коррозионной стойкости; уменьшение плотности тока коррозии отмечалось для некоторых образцов при осаждении ванадия и хрома. Осаждение активных металлов (цинка, алюминия) на поверхность гальванических кадмиевых покрытий смещает потенциал коррозии в катодную область и снижает термодинамическую устойчивость к коррозии.



а) 12Х18Н9Т\Zn(гальв.); б) 12Х18Н9Т\Cd(гальв.); в) Ст3\Zn(гальв.); г) Ст3\Cd(гальв.)

Рисунок 2 - Поляризационные кривые покрытий, полученных гальваническим осаждением Zn или Cd и вакуумным осаждением Al или V на поверхность сталей 12Х18Н9Т и Ст3; 3% NaCl; 1 мВ/с

Устойчивость к контактной коррозии сплава Д16 в гальванических парах с полученными покрытиями исследована методом погружения в раствор 3% NaCl + 0,1% H₂O₂ в соответствии с ГОСТ 9.913-90 в течение 20 суток со сменой раствора каждые 5 суток. Показатели коррозии определены на основе измерений потерь массы образцов.

В табл. 1 приведены также значения массового показателя коррозии сплава Д16 (K_m) в гальванопарах с образцами сталей с покрытиями. Снижение скорости контактной коррозии сплава Д16 имеет место при ионно-ассистированном осаждении хрома и алюминия (рис. 3).

Таблица 1 - Показатели коррозии образцов сталей 12Х18Н9Т и Ст3 и сплава Д16 с участием комбинированных покрытий, полученных на сталях гальваническим осаждением Zn или Cd и вакуумным осаждением Zn, Cr, Al или V

Образец стали	$E_{кор}$, мВ	$i_{кор}$, мА/см ²	K_m , г/(см ² ·год)
Ст3\Zn(гальв.)\Zn(вак.)	-1055	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,557
12Х18Н9Т\Zn(гальв.)\Zn(вак.)	-1015	$9,3 \cdot 10^{-2}$	0,706
Ст3\Cd(гальв.)\Zn(вак.)	-995	$4,3 \cdot 10^{-2}$	0,989
12Х18Н9Т\Cd(гальв.)\Zn(вак.)	-985	$6,9 \cdot 10^{-2}$	1,233
Ст3\Zn(гальв.)\Cr(вак.)	-980	$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,454
12Х18Н9Т\Zn(гальв.)\Cr(вак.)	-965	$8,9 \cdot 10^{-3}$	0,624
Ст3\Cd(гальв.)\Cr(вак.)	-745	$1,9 \cdot 10^{-2}$	0,439
12Х18Н9Т\Cd(гальв.)\Cr(вак.)	-725	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,303
Ст3\Zn(гальв.)\Al(вак.)	-1007	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,626
12Х18Н9Т\Zn(гальв.)\Al(вак.)	-970	$3,9 \cdot 10^{-2}$	0,243
Ст3\Cd(гальв.)\Al(вак.)	-798	$2,7 \cdot 10^{-2}$	1,112
12Х18Н9Т\Cd(гальв.)\Al(вак.)	-792	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,035
Ст3\Zn(гальв.)\V(вак.)	-960	$7,0 \cdot 10^{-3}$	0,348
12Х18Н9Т\Zn(гальв.)\V(вак.)	-986	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,313
Ст3\Cd(гальв.)\V(вак.)	-760	$3,1 \cdot 10^{-2}$	0,869
12Х18Н9Т\Cd(гальв.)\V(вак.)	-760	$3,1 \cdot 10^{-2}$	0,104

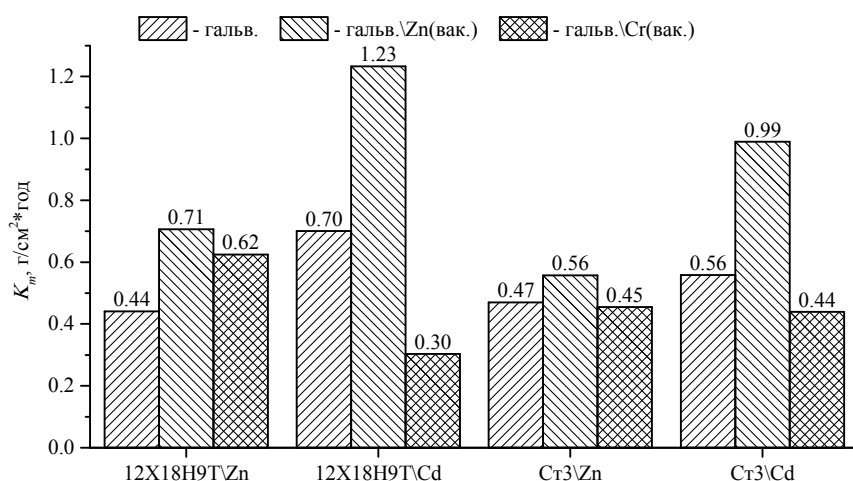


Рисунок 3 - Массовые показатели контактной коррозии сплава Д16 в гальванических парах

ЛИТЕРАТУРА

1. Поплавский, В. В. Исследование состава и свойств защитных слоев, формируемых на поверхностях сталей ионно-ассистированным осаждением кадмия, цинка и алюминия / В.В. Поплавский, А.В. Дорожко, В.Г. Матыс // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – М. – 2015..

В.А. Ашуйко, доц., канд. хим. наук;
Н.П. Иванова, доц., канд. хим. наук;
И.Н. Кандидатова, канд. хим. наук;
И.Е. Малашонок, доц., канд. хим. наук;
В.И. Чепрасова, асп.
(БГТУ, г.Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

В работе изучена возможность получения различных соединений из отходов промышленных гальванических производств, которые могут быть впоследствии использованы как неорганические пигменты. В качестве объектов изучения были использованы отработанные электролиты никелирования, хромирования, меднения и цинкования промышленных предприятий Республики Беларусь.

Изучены составы исходных отработанных электролитов нанесения покрытий на стальные изделия. На основании анализа литературных данных для извлечения соединений никеля, хрома, меди и цинка был выбран и использован реагентный способ.

Проведено определение исходного содержания ионов никеля, хрома (III), меди (II), цинка в отработанных растворах электролитов нанесения покрытий. Предложены технологические схемы переработки отработанных растворов никелирования [1], хромирования [2], меднения и цинкования [3] для получения никель-, хром-, медь- и цинксодержащих пигментов. Рассмотрена и изучена возможность использования для получения фосфатов никеля (II) и хрома (III) растворов обезжиривания, применяемых на промышленных предприятиях, при подготовке поверхности стальных изделий для нанесения покрытий.

Разработаны лабораторные способы получения из отработанных растворов электролитов гальванических производств следующих соединений: оксида и фосфата никеля и хрома (III), а также фосфата, пирофосфата и оксида цинка, оксида меди (I), ацетата и карбоната гидроксомеди (II), фосфата меди (II). Все полученные образцы соединений изучены современными физико-химическими методами: методом элементного анализа, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии поглощения, проведен комплексный термический анализ образцов.

Из достаточно концентрированных отработанных растворов никелирования ($68,5 \pm 5$ г/л ионов Ni^{2+}) получен фосфат никеля осаждением ортофосфатом натрия и раствором обезжиривания (5–10 г/л NaOH , 20–40 г/л Na_2CO_3 , 20–40 г/л Na_3PO_4). Установлено, что в случае использования разбавленных отработанных растворов никелирования получить фосфат никеля действием обезжиривающих растворов и концентрированных раствором фосфата натрия не удастся. Гидроксид никеля (II) из разбавленных отработанных растворов осаждали концентрированным (30%) раствором щелочи (NaOH). Оксид никеля получали прокаливанием осажденного гидроксида никеля (II) при 240°C .

Изучен способ получения оксида хрома (III) и фосфата хрома (III) из отработанных растворов хромирования, которые являются достаточно концентрированными по содержанию соединений хрома. В процессе получения оксида и фосфата хрома (III) использовались разные восстановители хрома (VI) в хром (III). Наиболее приемлемым восстановителем является сульфит натрия (Na_2SO_3). Осаждение гидроксида хрома (III) вели 25% раствором аммиака. Из одной части гидроксида хрома (III) прокаливанием при 500°C получали пигментный оксид хрома (III), а другую часть переводили в сульфат хрома (III), из раствора которого получали фосфат хрома (III).

Полученные из отработанных растворов образцы никель- и хромсодержащих пигментов содержали неопределяемые примеси от 5 до 8% масс., в зависимости от способа получения.

Для получения пигментного фосфата цинка кислые отработанные растворы цинкования вначале нейтрализовывались содой, а затем проводилось осаждение раствором Na_2HPO_4 . Осадок отфильтровывали, промывали, высушивали, а затем прокаливали. Прокаленный осадок был белого цвета. Согласно данным рентгенофазового анализа прокаленный образец был однофазным и представляли собой дифосфат цинка $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Из отработанных растворов меднения были получены: оксид меди (I), ацетат меди (II), карбонат гидроксомеди (I), смесь фосфатов меди (II). Получение пигментов на основе фосфата меди (II) осуществляется осаждением ионов меди фосфат-ионами. В качестве осадителя использовался отработанный раствор химического обезжиривания. В результате проведенных исследований предварительно было выбрано оптимальное соотношение отработанного электролита меднения и осадителя, обеспечивающее максимальную степень извлечения ионов меди (II). Полученный осадок промывали методом декантации и центрифугировали. Пигментную пасту высушивали в су-

шильном шкафу и измельчали до получения мелкодисперсного порошка в агатовой ступке. Высушенный осадок был плотным, мелкодисперсным, сине-голубого цвета и по результатам рентгенофазового анализа представлял собой смесь фосфатов меди.

Были изучены технико-физические свойства (маслоемкость, pH водной вытяжки и водорастворимость) синтезированных соединений с целью определения возможности применения их в качестве пигментов для защитных лакокрасочных материалов, в результате чего было установлено, что все полученные образцы удовлетворяют предъявляемым требованиям. На основе полученных соединений были разработаны лакокрасочные композиции, физико-механические (адгезия, твердость, прочность при ударе) и защитные свойства покрытий на основе которых были исследованы в дальнейшем. Все исследованные покрытия характеризовались высокими физико-механическими свойствами. Лучшие защитные свойства проявили составы на основе оксида хрома, оксида цинка, оксида меди (I). Разработанный лакокрасочный состав на основе оксида цинка не уступает по качеству промышленно производимым алкидным грунтовкам. При этом разработанный состав грунтовки более чем в 2,5 раза превосходит промышленно выпускаемые по твердости покрытия и обладает в 2 раза большей прочностью при ударе.

Электрохимическим (потенциодинамическим) методом на основе анодной и катодной поляризации стали изучены антикоррозионные свойства полученных пигментов. Определены токи коррозии образцов стальных пластинок покрытых лакокрасочным материалом, содержащим в качестве пигментов, выделенные из отработанных растворов никелирования, хромирования, меднения и цинкования различные соединения. По величинам токов коррозии рассчитаны весовой и глубинный показатели. Электрохимические исследования коррозионной стойкости образцов проводили в растворе хлорида натрия.

Количественную оценку эффективности методов защиты металлов от коррозии проводили по следующим показателям: защитный эффект, степень защиты или коэффициент защитного действия. На основании проведенных исследований установлено, что наиболее эффективные антикоррозионные свойства проявляют следующие соединения: фосфат никеля ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$), фосфат хрома ($\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$), оксид хрома (Cr_2O_3), пигмент на основе фосфата цинка ($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) с примесью фосфатов железа (II), фосфат цинка ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$), оксид цинка (ZnO), карбонат гидроксомеди ($(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$), карбонат меди ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$). а также ацетат натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1 Ашуйко, В.А. Получение никельсодержащих пигментов осаждением из отработанных электролитов никелирования / В.А. Ашуйко, И.Н. Кандидатова, Л.Н. Новикова // Труды БГТУ. Химия и технология неорган. в-в. – 2015. – № 3. – С. 127–131.

2 Ашуйко, В.А. Переработка отработанных хромсодержащих растворов гальванических производств / В.А. Ашуйко, И.Н. Кандидатова, Л.Н. Новикова // Сборник докладов IV Междунар. научной экологической конф. «Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства», Краснодар, 24–25 марта 2015 г. : Краснодар, 2015. – С. 624–629.

3 Кандидатова, И.Н. Синтез цинксодержащих пигментов из отработанных электролитов цинкования / И.Н. Кандидатова, А.В. Степанцевич, Т.А. Алексеева // Материалы Международной научной конференции молодых ученых «Молодежь в науке – 2015», Минск, 1–4 декабря 2015 г. – Минск, 2015. – С. 349.

УДК. 621.791

А.М. Гиро, вед. науч. сотр., канд. физ.-мат. наук;
А.А. Глушков, науч. сотр.
(БГУИР, г. Минск)

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРОГРАММНО-УПРАВЛЯЕМЫЙ ИСТОЧНИК ИМПУЛЬСНОГО ТОКА С ВЫСОКИМ ВЫХОДНЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ

Одним из путей дальнейшего увеличения плотности межсоединений в интегральных схемах является 3-D интеграция с помощью сквозных отверстий в кремниевых подложках. С этой целью, сквозные отверстия с высоким аспектным соотношением в кремниевых подложках заполняются материалом с высокой электропроводностью. Заполнение отверстий производится методом электрохимического осаждения, а в качестве проводящего материала может быть использована медь, имеющая высокую электропроводность и токонесущую способность.

При электрохимическом заполнении отверстий на постоянном токе наблюдается сильная неоднородность распределения плотности тока, что приводит к неравномерному росту покрытия и появлению пустот в отверстиях [1].

Одним из путей получения беспористых покрытий в отверстиях с высоким аспектным соотношением является использование электро-

лиза на импульсном токе с программным изменением режимов. Исследования показали, что для обеспечения стабильности тока в таком процессе требуется повышенное рабочее напряжение.

Для реализации процесса заполнения сквозных отверстий с высоким аспектным соотношением в кремниевых подложках в БГУИР разработан и изготовлен экспериментальный образец высоковольтного программно управляемого источника импульсного тока, который обеспечивает стабилизированные импульсные токи до $\pm 3\text{A}$ при напряжениях до $\pm 100\text{V}$ и длительности импульсов от 40 микросекунд и более (рисунок 1). Источник работает как в режиме стабилизации тока, так и в режиме стабилизации напряжения. Встроенный электрометрический усилитель позволяет подключать электрод сравнения и работать по трехэлектродной схеме подключения нагрузки.

В данном источнике использован разработанный нами универсальный микропроцессорный узел управления и индикации, обеспечивающий работу, как под управлением персонального компьютера, так и в автономном режиме.



Рисунок 1 - Программно-управляемый источник импульсного тока с высоким выходным напряжением

В автономном режиме обеспечиваются следующие функции:

- выбор одной из ста рабочих программ, созданных предварительно на персональном компьютере и записанных в энергонезависимой памяти;
- пуск и автоматическая остановка технологического процесса в соответствии с выбранной программой;

- звуковое оповещение об окончании технологического процесса;
- пауза произвольной длительности с последующим возобновлением прерванного технологического процесса;
- ручная остановка процесса;
- программирование простых технологических факторов: выбор стабилизируемого фактора (ток или напряжение); вид рабочего тока (напряжения) – постоянный либо импульсный; амплитуда тока и напряжения; длительность импульса и паузы;
- индикация: номера выбранной программы; времени, прошедшего с момента пуска процесса;
- индикация измеренного значения амплитуды тока и напряжения (только при работе на постоянном или импульсном униполярном токе);
- мониторинг выходного тока и напряжения при помощи осциллографа.

В режиме работы под управлением персонального компьютера, помимо перечисленных выше, обеспечиваются следующие функции:

- * программирование через порт USB сложных последовательностей, содержащих до десяти серий биполярных импульсов стабилизированного тока до $\pm 3\text{A}$ при рабочем напряжении до $\pm 100\text{ В}$;
- * запись созданных программ в энергонезависимую память;
- * запись созданных программ во внешней памяти компьютера (на жесткий диск компьютера, внешний USB флэш накопитель и др.);
- * слежение за состоянием технологического процесса – индикация текущего положения в сложной последовательности импульсов.

Проведены лабораторные испытания и изучение нагрузочных и динамических характеристик изготовленного образца источника импульсного тока. В качестве нагрузки использовали балластные активные резисторы. Сопротивление резисторов выбиралось так, чтобы охватить весь диапазон выходных токов и напряжений.

Испытания показали, что макет силового узла даже в условиях максимальной нагрузки обеспечивает требуемые динамические характеристики, как в режиме стабилизации тока, так и в режиме стабилизации напряжения. В исследованном диапазоне режимов длительность фронта выходного импульса не превышала трех микросекунд, а длительность среза импульса – четырех микросекунд.

На рисунке 2 показана осциллограмма выходного напряжения на нагрузке 33 Ом , при работе макета силового узла в режиме стабилизации тока на уровне $2,85\text{ А}$.

Достигнутые технические параметры позволяют осуществлять формирование многослойных наноструктурированных покрытий на высокоомных подложках, а также заполнение проводящими материалами отверстий с высоким аспектным соотношением.

При разработке схемных решений использованы принципы высокочастотного преобразования энергии [2,3,4]. Структура и принцип действия отдельных узлов и в целом источника импульсного тока описаны ранее [5].

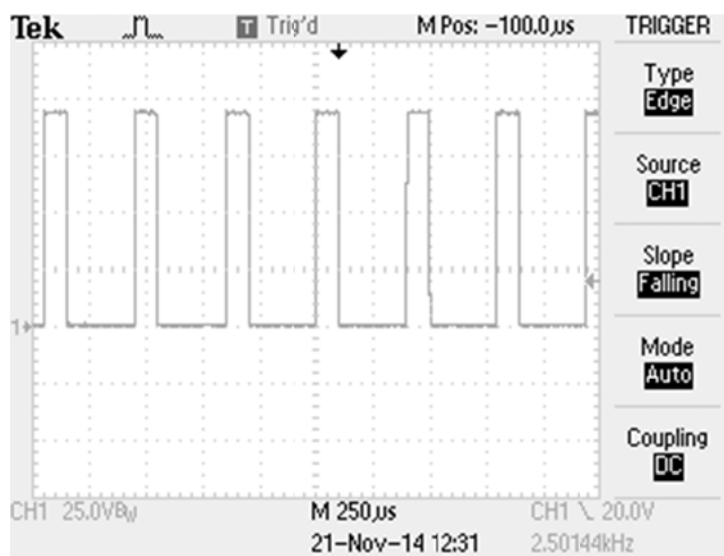


Рисунок 2 - Осциллограмма выходного напряжения на нагрузке 33 Ом, при работе источника импульсного тока в режиме стабилизации тока на уровне 2,85 А

Источник импульсного тока соответствует техническим регламентам Республики Беларусь «Низковольтное оборудование. Безопасность» (ТР 2007/001/BY) и «Электромагнитная совместимость технических средств» (ТР 2007/002/BY).

ЛИТЕРАТУРА

1 Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Кузьмар И.И. и др. Металлизация отверстий при создании межсоединений элементов ИМС. – Материалы Белорусско-Китайского молодежного инновационного форума «Новые горизонты 2015». – с. 202-204.

2 R.W. Erickson, D. Maksimovic Fundamentals of Power Electronics, Springer, 2001, 883 p.

3 С.Р. Basso Switch-mode Power Supply SPICE Cookbook, McGraw-Hill, New York, 2001, 263 p.

4 Мелешин, В. Транзисторная преобразовательная техника Москва, «Техносфера», 2005, 632 с.

5 Гиро, А.М., Глушков, А.А. Лабораторный программно-управляемый источник импульсного тока с высоким выходным напряжением. - Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий : материалы 4-го Республиканского научно-технического семинара, Минск, 4–5 декабря 2014 г. – Минск : БГТУ, 2014. – 142 с. ISBN 978-985-530-419-8. - с. 37-40.

УДК 621.357.74

А.А. Судас, технолог;
А.К. Крышалович, главный технолог
(ООО «Стеклопласт», г. Гродно)

АВТОМАТИЧЕСКАЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКАЯ ЛИНИЯ НИКЕЛИРОВАНИЯ И НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЯ ОЛОВО-ВИСМУТ

Применение гальванических покрытий является одним из наиболее распространённых методов защиты от коррозии, повышения износостойкости деталей, электропроводности и других важных свойств.

Оборудование для нанесения электрохимических, химических и анодно-оксидных покрытий отличается большим разнообразием, что вызвано широким диапазоном технических требований.

Конструкция оборудования зависит от характера технологического процесса, планируемой производительности, номенклатуры обрабатываемых изделий и ряда других требований. Она зависит так же от условий размещения оборудования – отводимой площади, высоты помещения, несущей способности потолка и пола помещения, наличия несущих колонн.

ООО «Стеклопласт» – единственный отечественный производитель по проектированию, изготовлению и монтажу оборудования гальванических линий в Республике Беларусь.

Одним из последних реализованных решений проектирования оборудования гальванического производства является автоматическая гальваническая линия никелирования и нанесения покрытия олово-висмут. Данный комплекс оборудования предназначен для обработки деталей из алюминиевых сплавов в барабанах и на подвесках.

Данный проект реализован в всероссийском научно-исследовательском институте радиотехники (ВНИИРТ).

Первоначально хотелось бы обратить внимание на специфику процесса осаждения никелевых покрытий на алюминий.

Нанесение гальванических покрытий на алюминий сопряжено со значительными технологическими затруднениями. Основными причинами технологических трудностей являются:

- поверхность металла всегда покрыта оксидно-гидроксидной пассивной плёнкой;
- наличие в алюминии значительного количества микропор и оклюдированного в них водорода;
- существенное различие коэффициентов температурного расширения алюминия и металлов покрытия;
- высокая электроотрицательность алюминия, приводящая к контактному выделению на его поверхности других более электроположительных металлов в виде рыхлой и плохо сцеплённой плёнки.

Все вышеперечисленные причины прямо или косвенно препятствуют прочному сцеплению осаждаемых покрытий с поверхностью деталей из лёгких металлов.

Как показывает практика, толщина оксидной плёнки на поверхности обрабатываемых деталей различна. При цинкатной обработке участки тонкой оксидной плёнки растворяется значительно быстрее участков с более толстой плёнкой. Контактное осаждение цинка на участках с растворённой тонкой оксидной плёнкой первостепенно по отношению к остальным участкам, причём этот слой контактно осаждённого цинка имеет более рыхлую структуру, что может являться причиной плохого сцепления никеля с основой.

Конечной целью подготовительных операций является нанесение на очищенную от оксидной плёнки поверхность алюминия тонкого, плотного и обязательно равномерного по толщине слоя контактно осаждённого цинка. Следовательно в данном случае необходима качественная предварительная подготовка поверхности, все подготовительные операции должны способствовать достижению этой цели.

Технологическая схема нанесения сплава олово – висмут делится на три стадии, между которыми осуществляются технологические, операции термической обработки, которые выполняются вне гальванической линии в термошкафах. Данная технологическая схема предусматривает нанесение покрытий на детали алюминиевых сплавов разного компонентного состава.

Расчетный темп выхода носителей из линии составляет 30 минут. Для работы линии в автоматическом режиме предусмотрены следующие алгоритмы перемещения деталей по технологическим позициям:

Этап №1 (подготовительный). *Детали проходят операции химического обезжиривания, осветления в смеси кислот (либо снятия*

бракованного покрытия в азотной кислоте) с последующими промывками, после чего подвергаются термообработке в течение шести часов.

Для снятия внутренних напряжений в металле, а так же для обезводороживания металла после предварительной подготовки проводится операция термообработки.

Этап №2. *Нанесение никелевого покрытия толщиной 3 – 12 мкм. Этап имеет два варианта алгоритма обработки деталей в зависимости от типа травления (кислое либо щелочное), еще два варианта в зависимости от типа раствора осветления (в азотной кислоте или в смеси азотной и плавиковой кислот), а так же еще четыре варианта в зависимости от количества операций цинкатной обработки.*

Травление преследует цель полного снятия неравномерной по толщине естественной оксидной плёнки. При последующей промывке в двухкаскадной противоточной ванне оксидно-гидроксидная плёнка образуется вновь, но её толщина будет равномерной вне зависимости от наличия и вида механической обработки.

В результате длительного и интенсивного предварительного травления на поверхности алюминиевых сплавов образуется слишком много травильного шлама, который, в свою очередь, приходится снимать в ваннах осветления.

Контактное цинкование алюминиевых деталей проводится в щелочном растворе. С целью улучшения структуры, плотности и равномерности плёнки контактного цинка очень часто проводят двухкратную цинкатную обработку с промежуточным снятием первично осаждённого цинка в концентрированной в азотной кислоте.

Стоит отметить, что плотные цинковые плёнки получают лишь при кратковременной выдержке в них алюминиевых деталей (не более одной минуты) – при большей выдержке цинковая плёнка становится толще, но в то же время разрыхляется. Такая плёнка приводит к получению тёмных, полосатых никелевых осадков. После цинкования детали промывают в двухкаскадной противоточной промывке и нейтрализуют.

Осаждение никеля можно проводить в стандартном сернокислом электролите никелирования. Плёнка контактного цинка очень тонка и активна и поэтому легко растворяется в кислых и щелочных растворах. По этой причине после цинкатной обработки загрузку подвесок с деталями в ванну никелирования необходимо производить «под током». В противном случае за период от момента погружения в электролит деталей нижнего ряда подвески до момента контакта ка-

тодной штанги с токонесущими опорами-ловителями значительная часть контактно осаждённого цинка может химически раствориться в кислом растворе электролита никелирования и на поверхности алюминиевых деталей вновь образуется препятствующая сцеплению пассивная плёнка.

После нанесения никелевого покрытия, следует операция сушки деталей. Для улучшения сцепления никелевого покрытия с алюминием проводится термическая обработка при температуре 220-230°С в течении часа. В процессе нагрева контактно осаждённый цинк диффундирует в алюминиевую основу, что благоприятно сказывается на сцеплении покрытия.

Этап №3. *Нанесение покрытия олово – висмут. Этап имеет два варианта алгоритма движения деталей (нанесение покрытия олово – висмут без подслоя меди или нанесение покрытия олово – висмут с подслоем меди.*

Предварительно перед операциями нанесения покрытия поступают на операции обезжиривания, активации. Детали, промытые в холодной проточной воде, загружают под током в сернокислый электролит меднения. В целом операции меднения, нанесения покрытия олово-висмут при данной технологии производят по общепринятым технологическим процессам. Стравливание бракованных медных покрытий производят в азотной кислоте.

Гальванические ванны

Автоматическая гальваническая линия представляет собой ванны, установленные на металлические конструкции, расположенные в один ряд, с обвязкой трубопроводов, вытяжной вентиляцией, площадью обслуживания.

Площадка обслуживания линии выполнена из металлических профилей, окрашенных химически стойкой защитной краской. Настил состоит из решетчатых панелей из полимерного материала, поверхность панелей имеет структуру, обеспечивающую предотвращение скольжения при ходьбе.

Гальванические ванны выполнены из полимерных материалов, химически стойких к растворам и электролитам, применяемым на производстве. В линии предусмотрено три системы канализации:

- кислото-щелочных промывных вод;
- кислых концентрированных отработанных растворов;
- щелочных концентрированных отработанных растворов.

Опорожнение технологических ванн производится с помощью воздушно-диафрагменных насосов.

Промывные воды поступают в приямок, оборудованный датчиком уровня. Из приямка промывная вода откачивается воздушно-диафрагменным насосом на очистные сооружения. Включение и отключение насоса осуществляется автоматически по датчику уровня.

Для заполнения ванн предусмотрена подача воды индивидуальным трубопроводом, оборудованным только шаровым краном, во все ванны линии, установлены приборы регулирования подачи воды – ротаметры, вентили в ваннах промывки.

Нагрев растворов в гальванических ваннах осуществляется при помощи ТЭНов. Системой автоматики предусмотрена возможность включения ТЭНов для нагрева растворов в любое заданное время.

Ванны с нагревом оборудованы датчиком уровня и температуры, ванны «под током» без нагрева оборудованы датчиком уровня. Ванны с нагревом так же утеплены листом минеральной ваты, что значительно снижает тепловые потери через стенки ванны при разогреве и эксплуатации.

Так же к ваннам проведён подвод сжатого воздуха, установлены барботёры для интенсификации промывки деталей, а так же для перемешивания растворов перед началом работы линии.

Гальваническая линия оборудована противоточными двухкасадными ваннами с переливными и сливными карманами. Двухкасадные промывки расположены после технологических ванн.

Для приготовления электролитов нанесения покрытий предусмотрены специальные емкости, которые оборудованы датчиками уровня и температуры, крышками, а так же механическими мешалками.

Гальванические ванны с вредными выделениями, нагревом оборудованы съёмными крышками. Укрытие ванн локализует распространение вредных веществ, сохраняет тепло в ваннах при нагреве. Автоматическая гальваническая линия так же оборудована стойкой на 5 позиций и постом для чистки анодов. Стойка предназначена для хранения двух технологических спутников, анодных штанг с анодами. Пост для чистки анодов предназначен для удаления с поверхности анодов продуктов анодного растворения.

Так же успешно реализован механизм «толчок тока» для ванны нанесения покрытия олово-висмут. В момент начала электролиза на ванну подаётся плотность тока втрое больше плотности тока нанесения покрытия, спустя 1-2 минуты её значение снижается до расчётного. Стоит отметить, что поверхность обрабатываемых деталей сложнопрофильная, имеет глухие отверстия, поэтому для получения осадков на всей поверхности детали и реализован данный механизм.

Одним из условий реализации данной технологии была необходимость загрузки деталей «под током» в ванны нанесения гальвано-покрытий: никелирования, омеднения, олово-висмут, что успешно реализовано при помощи установки дополнительного выпрямительного агрегата. Ток подводится к подвеске с деталями на тот период времени, когда подвеска с деталями начала погружаться в рабочий раствор, но штанга с подвеской ещё не коснулась опоры катодной шины, подключенной к выпрямителю.

Необходимость в данном приёме возникает при нанесении покрытий на металлическую основу, в данном случае на алюминиевую, склонную к пассивации. Катодный ток от выпрямительного агрегата подаётся на детали при помощи провода спрятанного в гибкий кабель-канал.

На аноды гальванической ванны подаётся ток со стационарного выпрямителя ванны, образуя анодный потенциал. В момент когда катодная штанга «стала» в опоры-ловители, происходит отключение дополнительного выпрямителя и подача анодного и катодного тока на ванну от основного выпрямителя. Таким образом достигается загрузка алюминиевых деталей «под током» в процессные ванны. Сила тока при опускании подвески в ванну увеличивается по мере увеличения площади загружаемых в ванну деталей и достигает 50 % величины рабочего тока.

Для гальванических ванн цинкования, никелирования, нанесения покрытия олово-висмут предусмотрен выпрямитель с промежуточным инвертором, цифровой системой управления, производства ОАО «УПНР».

Для обеспечения качества получаемого покрытия, в комплект оборудования линии входит насосное и фильтровальное оборудование.

Автооператор

Линия оборудована двумя консольными автооператорами с нижним холостым ходом производства ООО «Стеклопласт».

Устройство для транспортировки подвесок перемещается по направляющим путям, которые установлены сбоку от ванн. Выбор консольного автооператора обусловлен высотой предоставляемого помещения.

С точки зрения функционала автооператора, нам удалось достичь общепринятых характеристик перемещения носителя:

- скорость горизонтального перемещения 0,5 м/с;
- скорость вертикального перемещения 0,15 м/с.

Грузоподъёмность составляет 100 кг.

Основным способом управления автооператорами, является автоматическое управление командами, поступающими из пульта управления линии. В этом случае осуществляется совместная работа всех автооператоров на линии. Так же предусмотрены режим работы в наладочном и местном режимах.

Способ управления автооператором (местный, с пульта, или автоматический) выбирается на пульте управления линией.

Вентиляция

Цеха металлопокрытий относятся к категории вредных производств, так как в процессах обработки поверхности и нанесения покрытий в воздух производственных помещений выделяется большое количество вредных веществ, опасных для человеческого организма. На данном объекте имеются технологические ванны с содержанием 30% азотной кислоты, смесей азотных и плавиковых кислот, а так же ванна нанесения никелевого покрытия, что предопределяет специфику проектирования системы местной вентиляции, применения сооружений для очистки отсасываемого воздуха.

Ванны с вредными выделениями, нагревом оборудованы местной вытяжной вентиляцией в виде бортовых отсосов, патрубков, магистральных воздухопроводов. В патрубках бортовых отсосов имеются шиберные устройства для регулирования отсоса воздуха на каждой ванне и настройки баланса всей вентиляционной системы.

Все элементы выполнены из полимерных материалов химически стойких к газам, аэрозолям, отводимым от ванн. Для отчистки отсасываемого воздуха от кислот предусмотрен рамный ионообменный фильтр РИФ. Принцип действия данной установки заключается в продувке очищаемого воздуха через фильтровальный блок, который изготовлен на основе волокнистых ионообменных материалов, дополнительно установлено устройство для орошения.

Площадка и загрузочная стойка

Для обслуживания ванн предусмотрена площадка обслуживания с полимерным настилом, шириной 1000мм.

Для разгрузки и выгрузки барабанов, деталей на подвеску предусмотрена загрузочно-разгрузочная стойка. Загрузочно-разгрузочная стойка оборудована, кнопочным пультом. Пульт оборудован кнопками: «стоп» и «вращение барабана».

Барабан

Для реализации технологического процесса линия укомплектована носителями, барабанами с мотор-редуктором, объем барабана 3,8дм². Электропривод помещён в герметичный корпус из ПВХ.

Вращение цилиндра барабана производится мотор-редуктором, питающимся постоянным током напряжением 12В с помощью двух зажимов, подключаемых к контактам «+» и «-», расположенным на раме технологического спутника. Поскольку растворы некоторых гальванических ванн достаточно агрессивны, цилиндр барабана изготовлен из ПВДФ.

Маслоуловитель

Для интенсификации процесса обезжиривания, удаления пены и масел на поверхности электролита гальванической ванны, последняя оборудована маслоуловителем. Ванна химического обезжиривания пополняется очищенным от масел раствором из маслоуловителя автоматически при снижении уровня ниже установленного значения. Пополнение маслоуловителя так же реализовано при помощи автоматической системы управления, пополнение происходит при достижении уровня раствора нижнего порога датчика.

Маслоуловитель – емкость оборудованная механическим фильтром и системой перегородок, что позволяет задерживать загрязнения в его объеме. Масло с зеркала маслоуловителя удаляется при помощи специального устройства – скиммера. Принцип его действия основан на адгезии собираемого продукта к гладкой поверхности коллектора. Коллектор выполнен в виде замкнутой трубы, изготовленной из полимерных материалов, часть которой находится на очищаемой поверхности. Привод скиммера обеспечивает непрерывное движение коллектора, а маслосъемники – очистку его от масла.

Все масла, плавающие на поверхности (капли, пятна, жировые фрагменты), в том числе и из углов резервуара попадают на коллектор и удаляются через отверстие резервуара в полиэтиленовую канистру.

Оставшееся в объеме раствора эмульгированное масло удаляется с помощью сепаратора, внутри которого установлен контейнер с сорбирующей масло загрузкой – полипропиленовыми «спагетти». Очистку целесообразно проводить не постоянно, а с некоторой периодичностью, чтобы загрязнения накапливались на поверхности раствора.

Сушка

Сушка деталей на подвесках происходит в ванне сушки, которая оборудована автоматической крышкой, датчиками температуры и давления.

Ванна сушки представляет собой резервуар, корпус которого изготовлен из полипропилена, предусмотрена теплоизоляция листом минеральной ваты. На корпусе установлен вентиляторный агрегат, со-

стоящий из вентилятора и электродвигателя, так же установлен калорифер. При включении вентилятора происходит всас воздуха из нижней части сушильной камеры и нагнетание его в приемке с электрокалорифером, проходя через который воздух нагревается и подаётся в ванну сушки при помощи форсунок. Горячий воздух неоднократно повторяет свой путь, двигаясь в рециркуляционном режиме. Для компенсации потерь горячего воздуха при открытии крышек ванн предусмотрен подсос вентилятором воздуха из цеха. Для сушки мелких деталей предусмотрена центрифуга.

Пульт управления линией

Управление гальванической линией возможно с пульта управления. При помощи пульта управления оператор устанавливает режим работы линии. Так же оператор может настраивать некоторые параметры линии, например включить вентилятор, разрешить (или запретить) автоматическое пополнение регулирующей ёмкости маслоуловителя, включить фильтровальные установки ванн или подать напряжение на контактные группы, предназначенные для вращения барабанов.

Циркуляционное перемешивание раствора

Поскольку детали сложнопрофильные, возникает вопрос тщательной промывки после каждой операции, в частности усложняется реализация процесса обезжиривания. Для решения данной проблемы в ваннах химического обезжиривания и в нижних каскадах промывок реализована система гидравлического перемешивания. Перемешивание производится путём перекачивания жидкости из ванны через насос с последующей его подачей через форсунки – эдукторы в зону нахождения рабочей поверхности деталей в ванне.

Гидравлическое перемешивание позволяет интенсифицировать процесс химического обезжиривания деталей путём подвода электролита к застойным зонам деталей с одновременным удалением жировых и масляных загрязнений с поверхности, достигнуть полного удаления остатков растворов внутри глухих отверстий в промывных операциях.

Покачивание катодной штанги

Ванны нанесения гальванических покрытий оборудованы системами поперечно – продольного покачивания катодной штанги. Покачивание необходимо для предупреждения образования застойных зон в углублениях деталей, а так же в труднодоступных местах, и позволяет интенсифицировать процессы нанесения гальванопокрытий. Покачивание штанг предусмотрено в ваннах цинкатной обработки,

омеднения, никелирования и в ваннах нанесения покрытия олововисмут. Покачивающее устройство представляет собой металлическую раму с опорами и приводится в движение мотор-редуктором с заданной частотой и амплитудой вращения, работа систем качения синхронизирована с работой автооператоров линии.

Обеспечение безопасности.

С целью обеспечения безопасности при эксплуатации, гальваническая линия оборудована аварийными выключателями. Выключатели установлены на площадке обслуживания, на панели системы управления.

После введения в действие аварийных выключателей происходит полное отключение системы управления линией. После устранения аварии необходимо разблокировать выключатель и приступить к работе.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Виноградов С.С. Организация гальванического производства / С.С. Виноградов. М.: Глобус 2005;
- 2 В чём причина брака никелевых покрытий, осаждённых на алюминий [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.galvanicrus.ru/qa/?answer=192> – Дата доступа: 05.12.2015;
- 3 Ямпольский А.М. Меднение и никелирование / А.М. Ямпольский. Л.: Машиностроение 1977.

УДК 621.357.7

Ю.Г. Алексеев, канд. техн. наук;
В.С. Нисс, доц., канд. техн. наук;
А.Ю. Королёв, канд. техн. наук;
А.Э. Паршутто, ст. научн. сотр;
Е.В. Сорока, вед. инженер-электроник,
(БНТУ, г. Минск)

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ БИПОЛЯРНОГО ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ

Для чистовой отделочной обработки поверхностей деталей из хромоникелевых сталей и цветных металлов, а также в качестве подготовительной операции перед нанесением гальванических покрытий наиболее прогрессивным в настоящее время является использование процессов электрохимической обработки. Работы, направленные на

разработку и исследование методов электрохимической обработки, обеспечивающих качественное полирование и очистку поверхности с применением нетоксичных, экологически безопасных и дешевых электролитов, являются актуальными в научном и практическом плане [1].

В результате выполненных авторами работ разработаны и исследованы процессы электрохимической обработки с применением миллисекундных импульсов положительной и отрицательной полярности, которые при правильном выборе параметров позволяют добиться эффективного полирования и очистки поверхности при обработке в экологически безопасных электролитах и с малыми энергетическими затратами.

В работе исследовалось влияние длительности, частоты следования и коэффициента заполнения импульсов в процессе биполярного импульсного электрохимического полирования на структуру и свойства поверхности, особенности формирования микропрофиля и потенциал питтингообразования поверхности. Исследования проводили на образцах из коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т, латуни Л63 и стали 08кп. Для обработки образцов использовался электролит следующего состава: H_3PO_4 – 50%, H_2SO_4 – 25%, глицерин $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ – 20%; H_2O – 5% (об.). Продолжительность обработки составляла – 240 с. Плотность тока составляла 0,8–1,0 А/см² для всех режимов обработки.

Измерение шероховатости поверхности образцов до и после обработки производилось профилометром MarSurf PS1. Оптические фотографии поверхности образцов до и после обработки производилось металлографическим микроскопом Altamі MET1. Контроль и запись формы импульсов тока осуществлялись запоминающим цифровым осциллографом С8-46/1. Для измерения стационарного потенциала образцов, полученных с использованием биполярной импульсной электрохимической обработки, использовался потенциостат-гальваностат ПИ-50-Pro. Измерение коэффициента отражения производилось на оригинальном приспособлении.

Установлено, что на съём материала образца из коррозионностойкой стали стали (рисунок 1) в зависимости от периода следования импульсов и соотношения амплитуд положительного и отрицательного импульсов существенное влияние оказывает именно соотношение амплитуд импульсов, при этом оптимальными электрическим режимами является отношение амплитуд 33%, период следования импульсов 5 мс и коэффициент заполнения 20%.



а

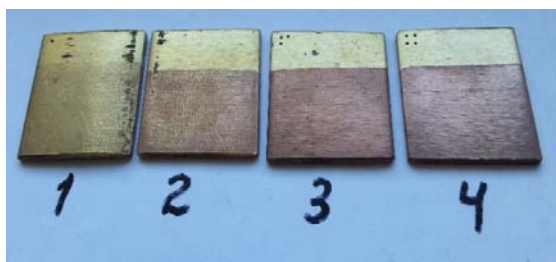


б

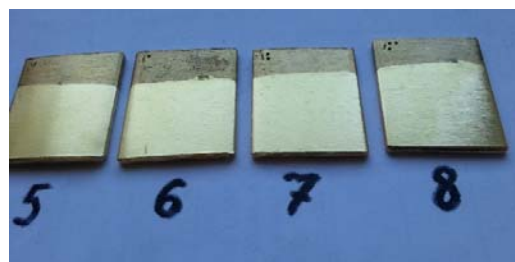
Рисунок 1 – Внешний вид образцов после обработки при следующих режимах: коэффициент заполнения – 20%, соотношение отношения амплитуд положительного и отрицательного импульсов:

а – 100 %; б – 33%

Проведенные для латуни (рисунок 2) исследования показывают, что коэффициент отражения при этом достигает максимального значения при отношении амплитуд 50%, при отношении амплитуд 100% происходит значительное снижение блеска до – 2% при периоде импульсов 5 и 20 мс. Таким образом оптимальными электрическим режимами для снижения шероховатости поверхности образца из латуни является отношение амплитуд 50%, период следования импульсов 10 мс и коэффициент заполнения 25%.



а



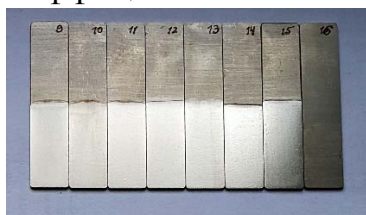
б

Рисунок 2 – Внешний вид образцов из латуни Л63 после обработки при следующих режимах: скважность – 25%, соотношение отношения амплитуд положительного и отрицательного импульсов:

а – 100 %; б – 50%

Внешний вид образцов из коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т и низкоуглеродистой стали 08кп после обработки при различных значениях длительности, частоты следования и коэффициента заполнения представлен на рисунке 3. Проведенные для низкоуглеродистой стали 08кп исследования показывают, что на съём материала образца существенное влияние оказывает значение коэффициента заполнения. Коэффициент отражения при этом достигает максимального значения при периоде следования импульсов 1–2 мс и коэффициенте заполнения 30%. Увеличение периода импульсов с 1 до 10 мс приводит к повышению шероховатости с монотонным ее снижением до периода 60мс. Оптимальными электрическими режимами для

повышения коэффициента отражения поверхности образца из низкоуглеродистой стали 08кп является период следования импульсов 1–2 мс и коэффициент заполнения 30%.



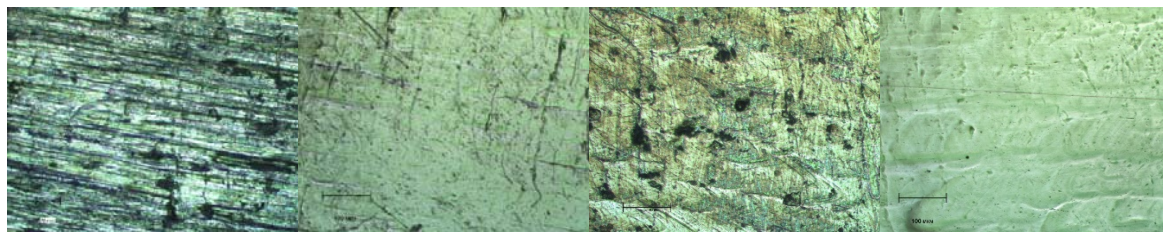
а



б

Рисунок 3 – Внешний вид образцов из коррозионностойкой стали 12Х8Н10Т и стали 08кп после обработки при следующих режимах: коэффициент заполнения – 20%, соотношение амплитуд положительного и отрицательного импульсов – 33% период следования импульсов 1–60 мс)

Значительный интерес представляет исследование влияния предшествующей механической обработки на параметры шероховатости поверхности, достигаемые окончательной импульсной биполярной электрохимической обработкой (рисунки 4 и 5).



а

б

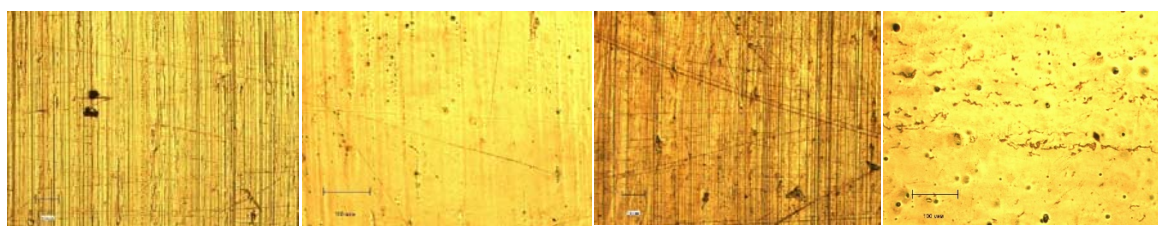
в

г

а, б – продолжительность обработки 2 мин;

в, г – продолжительность обработки 12 мин

Рисунок 4 – Микрофотографии поверхности пластин коррозионной стали, полученных прокаткой прутка, до и после импульсной биполярной электрохимической обработки, $\times 100$ (а, в – до обработки; б, г – после обработки)



а

б

в

г

а, б – продолжительность обработки 2 мин;

в, г – продолжительность обработки 12 мин

Рисунок 5 – Микрофотографии поверхности образцов из коррозионностойкой стали после тонкого фрезерования до и после импульсной биполярной электрохимической обработки, $\times 100$ (а, в – до обработки; б, г – после обработки)

Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии предварительной механической обработки на убыль массы и изменение шероховатости после импульсной биполярной электрохими-

ческой обработки. Так при обработке образцов из нержавеющей листовой проката убыль массы составляет 0,05% после 12 мин обработки, для образцов из нержавеющей пруткового проката она увеличивается в 4 раза и достигает 0,2 %. При обработке резанием убыль массы составляет 0,18 % для чистового и тонкого фрезерования, а для чистового и тонкого шлифования она имеет значение 0,165 %. Такие результаты объясняются существенным отличием эффективной плотности тока у поверхности детали – плоская поверхность проката не имеет значительной кривизны поверхности по сравнению с прутковым прокатом. При обработке пруткового проката наибольшее снижение шероховатости происходит в первые 2 минуты обработки (22–25%), что связано с повышенным значением эффективной плотности тока. Дальнейшая обработка не приводит к существенному снижению шероховатости даже за 12 мин (10–15%). Наиболее целесообразным применением импульсной биполярной электрохимической обработки нержавеющей стали является ее использование для прокатанных листовых и прутковых сортов.

При обработке образцов из латуни после чистового фрезерования убыль массы составляет 1,1 %, после тонкого фрезерования 1,05 %, после шлифования 1 % после 12 мин обработки, что в разы превышает убыль массы при обработке нержавеющей стали.

Обработка образцов после тонкого фрезерования, показывает снижение шероховатости на 50 % за 4 мин обработки, после чего шероховатость существенно не снижается. Для чистового шлифования характерно снижение шероховатости до 60 % за 8 мин обработки, а для тонкого шлифования снижение до 40 % происходит за 6 мин обработки. Таким образом, применение импульсной биполярной электрохимической обработки латуни целесообразно для тонкой фрезеровки и шлифовки. Установлено, что режимы обработки оказывают определенное влияние на значение потенциала питтингообразования обработанных поверхностей. Наиболее высокий потенциал питтингообразования коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т 790–800 мВ, обеспечивается при периоде следования импульсов 0,6–1,0 мс, соотношении амплитуды катодного импульса к анодному 100% и коэффициенте заполнения 25–45 %, что превышает потенциал питтингообразования после механического шлифования – 550 мВ и полирования – 350 мВ в 1,5–2 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Житников В. П., Зайцев А. Н. Импульсная электрохимическая размерная обработка. – М.: Машиностроение, 2008–413 с.

В.С. Нисс, доц., канд. техн. наук;
Ю.Г. Алексеев, канд. техн. наук;
Е.В. Сорока, вед. инженер-электроник;
А.Э. Паршутто, ст. научн. сотр.;
А.Ю. Королёв, канд. техн. наук
(БНТУ, г. Минск)

РАЗРАБОТКА ИМПУЛЬСНОГО БИПОЛЯРНОГО ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

В последнее время в промышленности появилась тенденция использования методов электрохимической обработки (ЭХО), основанные на применении милли- и микросекундных импульсов вместо постоянного тока [1, 2]. Исследования показали, что процессы, связанные с анодным растворением и пассивацией, развиваются не сразу, а с различной динамикой в микро- и миллисекундном диапазоне времен. Поэтому, варьируя амплитудой, полярностью и длительностью импульсов тока в этом временном диапазоне, можно сформировать анодный потенциал, обеспечивающий оптимальное соотношение скоростей растворения и пассивационных процессов. Длительности пауз между импульсами также оказывают влияние на протекающие процессы. Для каждой пары «анодный материал – электролит определенного состава» скорости развития процессов разные. Также отличаются и оптимальные величины потенциалов для ЭХО. Соответственно отличаются и амплитудно-временные параметры импульсов тока (амплитудная плотность тока, длительности импульса и паузы между импульсами), обеспечивающие, например, наивысшую скорость растворения материала, или качество сглаживания микрорельефа поверхности при электрохимической полировке.

Для исследования влияния временных параметров импульсов тока, а также длительности пауз между ними, на характеристики поверхности деталей из различных металлических материалов при ЭХО разработан специальный источник питания, обеспечивающий возможность регулирования частоту, длительность положительного и отрицательного импульсов, а также длительность пауз между ними в достаточно широком диапазоне. Разработанный источник питания позволяет формировать импульсы тока до 40 А обеих полярностей и способен регулировать их длительность в диапазоне от 10 мкс до 0,9 с, при возможности регулировки соотношения длительности импульсов и пауз от 1 к 1, до 1 к 9. Например: длительность положительного импульса – 90 мкс, дли-

тельность паузы после него – 50 мкс, длительность отрицательного импульса – 10 мкс и длительность паузы между отрицательным и положительным импульсом – 10 мкс. Технические характеристики источника питания представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Технические характеристики источника питания

Длительность импульсов положительного и отрицательного тока, и пауз между ними	от 10 мкс до 0,9 с
Регулировка соотношения длительностей импульсов и пауз	от 1/1 до 1/9
Амплитуда напряжения импульсов	от 0 до 40 В.
Амплитуда тока импульсов	от 0 до 40 А.

Конструктивно источник питания состоит из двух одинаковых независимых источников положительного и отрицательного напряжения, и блока управления. Регулировка выходного напряжения каждого источника осуществляется с помощью трёхфазного автотрансформатора, подключенного до выпрямителя.

Блок управления источником питания (БУИП) отвечает за формирование импульсов положительного и отрицательного напряжения прямоугольной формы (рисунок 1).

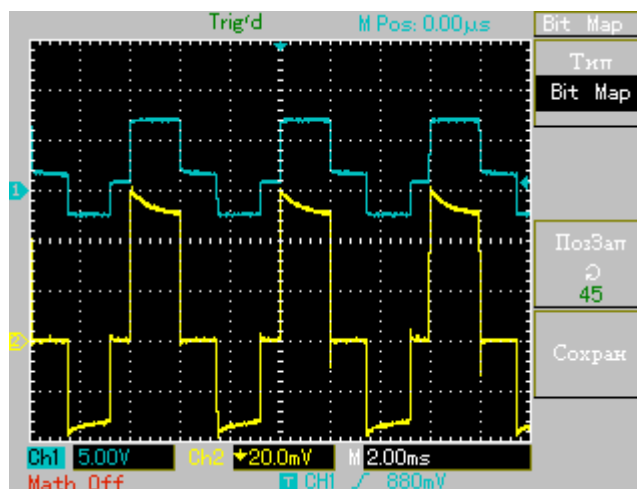


Рисунок 1 – Пример формы импульсов напряжения, формируемых БУИП в процессе обработки коррозионностойкой стали в кислотном электролите (верхняя линия осциллограммы – напряжение, нижняя – ток нагрузки)

БУИП состоит из следующих модулей (см. рисунок 2).

1. Генератор (имеет 2 независимых переключаемых модуля: первый – кварцевый, стабилизированный на 2 МГц и второй – RC-генератор с возможностью плавной настройки частоты генерации).
2. Цифровой делитель частоты. Позволяет переключать период выходного сигнала $t_{\text{вых}}$ от 10 мкс до 0,9 с с помощью пятиразрядного цифрового переключателя, расположенного на передней панели.

3. Блок формирования длительности импульсов. Позволяет с помощью четырёхразрядного цифрового переключателя, отдельно устанавливать в пределах от 1 до 9 (где 1 соответствует периоду сигнала $t_{\text{вых}}$) четыре значения времени сигнала:

- а. длительность положительного импульса,
- б. длительность паузы между положительным и отрицательным импульсом,
- с. длительность отрицательного импульса,
- д. длительность паузы между отрицательным и положительным импульсом.

4. Блок электронных ключей. Позволяет включать на нагрузку на заданное время положительное и отрицательное напряжение с силой тока до 40 А в импульсе.

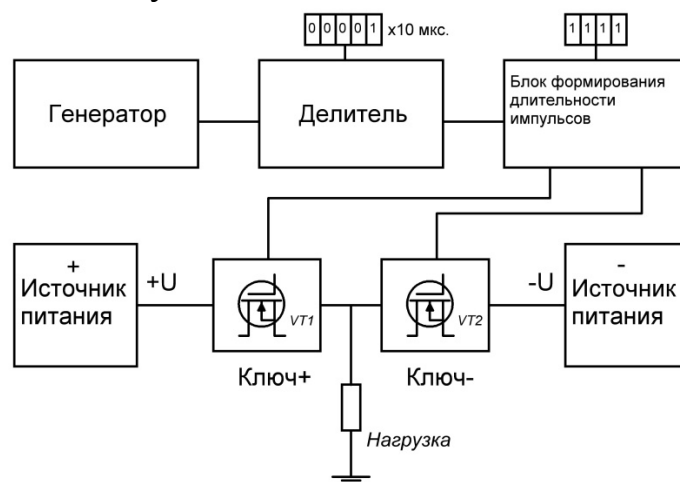


Рисунок 2 – Блок-схема биполярного импульсного источника питания экспериментальной установки электрохимической обработки

Электрическая схема (кроме оптронной развязки) собрана на быстродействующих КМОП микросхемах серии 74АС. Делитель частоты собран на пяти десятичных счётчиках 74АС192, коэффициент деления которых изменяется с помощью цифрового кодового переключателя от 1 до 99999.

Схема блока формирования длительности импульсов также собрана с применением счётчиков 74АС192, дешифратора-демультиплексора 74АС139, и нескольких вспомогательных логических микросхем. Рабочий цикл схемы состоит из четырёх временных отрезков и регулируется цифровыми переключателями.

Блок электронных ключей собран на мощных n-канальных МОП-транзисторах КТ723Г. Для защитной развязки с цифровыми управляющими сигналами использованы быстродействующие оптроны НСРЛ-2601. Общий вид блока представлен на рисунке 3.



Рисунок 3 – Общий вид биполярного импульсного источника питания

Биполярный импульсный источник питания был испытан в ряде экспериментов по электрохимическому полированию образцов из коррозионностойкой стали, низкоуглеродистой стали, латуни, меди. В результате испытаний установлены особенности обработки, на возникновение которых влияют временные характеристики импульсов тока, или время паузы между ними. Создание источника питания с микросекундным диапазоном изменения временных параметров импульсов тока, открывает широкие возможности для разработки и исследования принципиально новых процессов обработки в электролитах, как с целью полирования поверхности, так и с целью нанесения покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галанин, С.И. Электрохимическое полирование поверхности ювелирных сплавов золота импульсными токами // Современные гальванические производства: технологии, оборудование, материалы, методы анализа: сб. тезисов докладов. научн.-практич. семинара., СПб, 6-8 июня. 2007 г. / СПб. госуд. технологич. ун-т: – СПб, 2007. – С. 2.
2. Электрохимическое полирование поверхностей латуней импульсными биполярными токами / С.И. Галанин, В.О. Агафонов // Дизайн. Материалы. Технология – 2007. – № 2(3). - С. 84-87.

ВЫПРЯМИТЕЛИ ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ С МИКРОПРОЦЕССОРНЫМ УПРАВЛЕНИЕМ

ОАО «УПНР» было создано в 1969 году в составе треста «Автомостроймонтаж» для нужд Министерства автомобильной промышленности СССР. После распада СССР предприятие вошло в состав Министерства промышленности Республики Беларусь.

Более 7-ми лет наше предприятие производит выпрямители серии ВИЦ и является единственным сертифицированным производителем выпрямителей для гальванических производств в Республике Беларусь. Наша продукция выпускается по техническим условиям ТУ ВУ 100055832.001-2010, разработанным на нашем предприятии и держателями подлинника которых мы являемся. Выпуск нашей продукции сертифицирован на соответствие СТБ ISO 9001-2009 и СТБ 18001-2009. Права на производство защищены патентом на изобретение. Разработка удостоена премии Министерства промышленности Республики Беларусь в 2012 году в области науки и техники в номинации «Энергосберегающее оборудование».

Выпрямитель осуществляет преобразование тока промышленной частоты 50 Гц в постоянный по схеме «выпрямитель-инвертор-выпрямитель» на высокой частоте, что позволяет уменьшить массогабаритные показатели, а также повысить КПД. Наши выпрямители оснащены интеллектуальным микропроцессорным управлением, цифровым отображением информации и принудительным воздушным охлаждением, они надежны и энергоэффективны. Их основная задача - питание гальванических ванн однополярным или реверсивным током для процессов электрохимической обработки, таких как оцинкование, лужение, хромирование, никелирование, омеднение, чернение и т. д., а также наши выпрямители нашли применение в системах очистках сточных вод.

После модернизации в 2011 году выпрямители серии ВИЦ обрели способность подключаться в единую сеть через интерфейс RS-485 по протоколу Modbus RTU, что позволило использовать их в автоматических гальванических линиях.

Благодаря заложенной диаграмме задания техпроцесса, выпрямитель автоматически, без участия оператора, обрабатывает различные режимы нарастания, спада и выдержки времени для заданных величин токов и напряжений, что в свою очередь обеспечивает гарантированное качество покрытия. Звуковая и световая сигнализация вовремя сообщает о рабочей или аварийной остановке.



Рисунок 1 – Цифровая панель управления

Рассмотрим принцип работы выпрямителя на блок-схеме, представленной на рисунке 2.

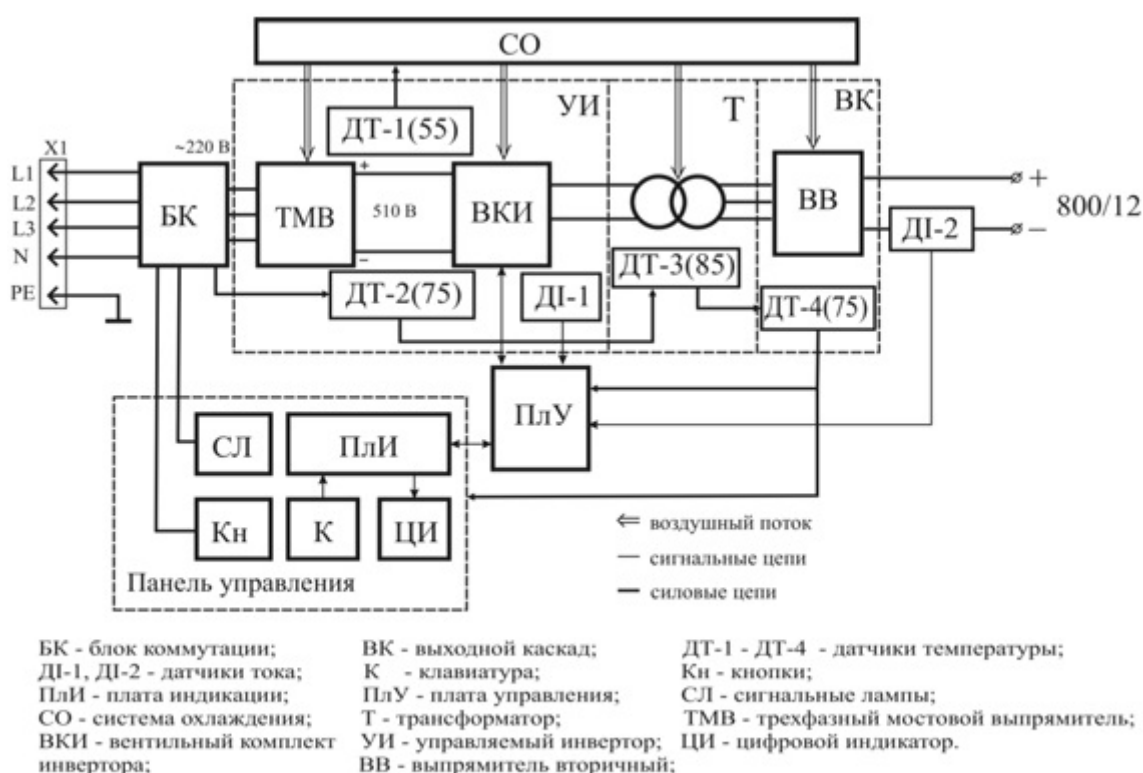


Рисунок 2 – Блок-схема выпрямителя серии ВИЦ

Через клеммную коробку (X1) напряжение подается на блок коммутации (БК), состоящий из автоматического выключателя и контактора. Далее питание подается на трехфазный мостовой выпрямитель (ТМВ) и плату управления (ПЛУ). После ТМВ напряжение подается на вентильный комплект инвертора (ВКИ), состоящий из полумостовых модулей IGBT-транзисторов. Транзисторы ВКИ коммутируются таким образом, чтобы на выходе управляемого инвертора (УИ) получить необходимое высокочастотное напряжение. Для защиты УИ от превышения тока предназначен датчик тока ДТ-1. Высокочастотное напряжение с УИ поступает на понижающий трансформатор

(Т). Далее двухполярное высокочастотное напряжение поступает на вторичный выпрямитель (ВВ), который состоит из быстродействующих диодов Шоттки и выходных фильтров. После ВВ получаем импульсное однополярное напряжение высокой частоты. Ток на выходе ВВ контролирует ДІ-2, также он служит для защиты от превышения максимального тока.

Контроль всех параметров производится платой управления (ПЛУ) оснащенной современным микропроцессором. Визуализация выходных параметров выпрямителя осуществляется платой индикации (ПЛИ).

Также выпрямитель оснащен воздушной системой охлаждения (СО), которая защищает дорогостоящие элементы выпрямителя от перегрева. Принудительное охлаждение радиаторов включается по срабатыванию одного из датчиков температуры (ДТ). При перегревании выпрямителя срабатывает аварийное отключение выпрямителя, повторное включение выпрямителя возможно после охлаждения элементов выпрямителя.

Наши выпрямители серии ВИЦ обладают рядом преимуществ, а именно:

1. Энергосбережение: выпрямители позволяют экономить от 10 % до 20 % потребляемой энергии по сравнению с тиристорными аналогами.

2. Воздушное принудительное охлаждение: позволяет избежать затраты на содержание водяного охлаждения.

3. Малые вес и габаритные размеры позволяют снижать стоимость изделия.

4. Цифровое управление автоматизирует процесс работы, а также обеспечивает простоту и комфортность работы и обслуживания.

5. Коэффициент полезного действия при номинальном режиме работы достигает 90 %.

6. Автоматическая работа, в т.ч. реверс, по заданной диаграмме техпроцесса позволяет исключить человеческий фактор, как причину образования брака, а также позволяет повысить качество выпускаемой продукции.

7. Наличие счетчика ампер-часов позволяет контролировать количество ампер-часов, переданных в нагрузку.

8. Дистанционное управление позволяет управлять и контролировать работу с поста оператора.

9. Использование протокола Modbus RTU с интерфейсом RS-485 позволяет делать полностью автоматизированную гальваническую линию, с контролем параметров на пульте оператора.

10. Широкий диапазон выходных параметров от 30 А до 6000 А и от 4 В до 300 В, что позволяет осуществлять всевозможные технологические операции.

Использование наших выпрямителей позволит Вашему гальваническому производству перейти на более высокий уровень энергоэффективности и качества.

Наше предприятие располагает собственными производственными площадями 10 000 м² и квалифицированным персоналом. В своих изделиях мы используем комплектующие лучших мировых производителей электронной техники.

Продукция ОАО «УПНР» пользуется устойчивым спросом на территории Республики Беларусь и безотказно работает на более чем 35 ведущих производственных предприятиях республики. Заказчиками ОАО «УПНР» являются крупные промышленные предприятия Республики Беларусь и Российской Федерации, такие как ОАО «Минский автомобильный завод», РУП «Минский тракторный завод», ОАО «БАТЭ», ОАО «ТАИМ» г. Бобруйск, ОАО «Брестмаш», ОАО «Минский механический завод им. Вавилова», ОАО «БААЗ» г. Барановичи, Белорусская железная дорога, ОАО «Мастяжарт» г. Москва, ОАО «Вымпел» г. Москва, ООО «Осмотикс» г. Санкт-Петербург. Кроме того, налажено успешное сотрудничество с такими предприятиями как ОАО «Стеклопласт» г. Гродно, ООО «ФОРТЕКС-водные технологии» г. Витебск, которые поставляли свои автоматизированные линии, укомплектованные нашими выпрямителями, на такие предприятия Российской Федерации как, ОАО «Муромский стрелочный завод» г. Муром, ООО «Росттехнология» г. Самара, ООО «Энергия» г. Мытищи.

Мы обеспечиваем гарантию в течение 24 месяцев с даты ввода в эксплуатацию, а также постгарантийное и сервисное обслуживание. Наша научно-техническая база позволяет изготавливать выпрямители по индивидуальному заданию заказчика для конкретных нужд.

Д. С. Карпович¹, канд. техн. наук;
О.Н. Суша, асп.;
В.Б. Михайлов¹, канд. физ.-мат. наук.;
С.Д. Латушкина², канд. техн. наук
(¹БГТУ, г. Минск, ²ФТИ НАН Беларуси, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ ДЛЯ ДЕРЕВОРЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

В процессе работы режущего инструмента, основная нагрузка приходится на его рабочую поверхность, что, в конечном счете, приводит к частичному или полному износу последней [2]. Существует ряд технологических способов обработки рабочей поверхности, направленных на ее упрочнение, наиболее прогрессивным и эффективным из которых является метод нанесения на поверхность инструмента покрытий из твердых соединений.

К покрытиям в зависимости от материала и условий эксплуатации режущего инструмента можно предъявить следующие технологические требования, учитывающие условия работы инструмента [4]:

- покрытие должно обладать: высокой твердостью, превышающей твердость материала инструмента; устойчивостью к высокотемпературной коррозии;
- отсутствие схватываемости с обрабатываемым материалом во всем диапазоне температур резания; устойчивостью к разрушению при колебании температур и напряжений; постоянством механических свойств, даже при температурах, близких к температурам разрушения инструментального материала.
- необходимость совместимости свойств материала покрытия со свойствами материала инструмента: сродство кристаллохимического строения материала покрытия и инструмента; оптимальное соотношение материалов покрытия и инструмента по модулям упругости, коэффициентам Пуассона и линейного расширения, теплопроводности; малая склонность к образованию хрупких вторичных соединений.
- требования к технологическим особенностям метода нанесения покрытий: создание в процессе нанесения покрытия на инструмент условий, не оказывающих существенного влияния на физические и кристаллохимические свойства материала инструмента.
- требования, относящиеся к покрытиям в целом: покрытие должно быть сплошным и иметь постоянную плотность по всему объему, тем самым, защищая материал инструмента от соприкосновения с

обрабатываемым материалом и газовой средой; стабильность свойств покрытия во времени;

- малость колебаний толщины покрытия в процессе работы, позволяющая не изменять рельеф материала инструмента.

В данной работе рассматриваются вопросы влияния нагрева элементов дереворежущего инструмента на напряжения, возникающие как в корпусе инструмента, так и в нанесенных покрытиях.

При моделировании распределение температуры с учетом периодического взаимодействия на режущий элемент круглой дисковой пилы с обрабатываемым материалом была рассмотрена модель, созданная в пакете ANSYS [1]. При этом поле распределения температур будет иметь вид, представленный на рисунке 1.

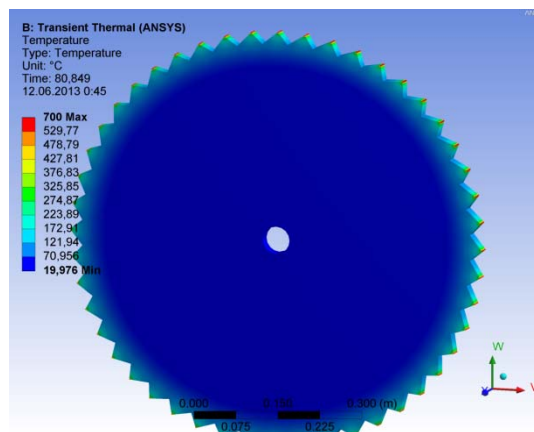


Рисунок 1 – Нагрев круглой пилы при продольной распиловке

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о минимальном воздействии на температурное поле инструмента в зоне, ограниченной 0,8-0,9 диаметра круглой пилы. При этом следует учитывать, что в разработанной модели не учитывалось взаимодействие боковых поверхностей с обрабатываемым материалом. При этом повышение температуры в наружной части инструмента вызывает появление сжимающих напряжений [3] на периферии пилы (рисунок 2).

Данные результаты получены также в программе имитационного моделирования ANSYS. При этом характер полей напряжения, представленных на рисунке 2, отличается от характера распределения температуры, представленного на рисунке 1.

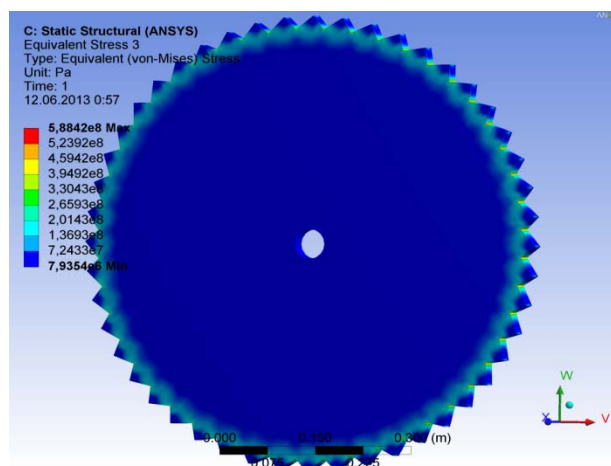


Рисунок 2 – Напряжение, возникающее в зоне режущих элементов инструмента из-за изменения температуры в процессе резания

Таким образом, можно сделать вывод о необходимости учета влияния температуры на напряжения, возникающие в корпусе дереворежущего инструмента с учетом различия химико-физического состава корпуса инструмента и упрочняющих покрытий, поведение которых может существенно отличаться от реакции покрытия на изменение температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1 Аналитический и численный метод решения уравнения теплопроводности / Д. С. Карпович, О.Н. Суша, В.П. Кобринец, Н.П. Коровкина //Труды БГТУ. Сер. 6, Физ.-мат. науки и информатика. Минск, 2015, с. 122-127.

2 ГОСТ 980-80. Пилы круглые плоские для распиловки древесины. Технические условия [Текст]/ Введ. 01.07.82. М.: Изд-во стандартов, 1980. — 25 с.

3 Моделирование поведения режущего инструмента в пакете Ansys / О. Н. Суша, Д. С. Карпович, //Материалы VIII- ой республиканской научной конференции молодых ученых и студентов «Современные проблемы математики и вычислительной техники», Брест, 21-23 ноября 2013 г.: – Брест: БГТУ, 2013. – С. 36 – 39.

4 Стахив Ю.М. Работоспособность плоских круглых пил.– М.: Лесная промышленность, 1989.– 384 с.

Д.С. Карпович¹, канд. техн. наук;
 Н.В. Князева¹, магистрант;
 С.И. Карпович¹, канд. техн. наук;
 С.Г. Тихомиров², проф., д-р техн. наук;
 Ю.В. Пятаков², канд. физ.-мат. наук
 (¹БГТУ, г. Минск, ²ВГУИТ, г. Воронеж, РФ)

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ КАК РАСПРЕДЕЛЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Как правило, для представления объектов с распределенными параметрами, как и в случае объектов с сосредоточенными параметрами, используют представление в виде дифференциальных уравнений в частных производных.

Особенностью распределенных систем является наличие пространственных составляющих в сигнале входа и выхода.

Рассмотрим возможность моделирования температурного поля круглой дереворежущей пилы.

При описании объектов с распределенными параметрами можно выделить три подхода:

1. Представление в форме дифференциальных уравнений в частных производных. Уравнение Фурье можно записать в виде:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (1)$$

$$0 < x < L_x, \quad 0 < y < L_y, \quad 0 < z < L_z,$$

где $T(x, y, z, t)$ - фазовая переменная; x, y, z , - пространственные координаты; a - заданный коэффициент; L_x, L_y, L_z - заданные числа.

Граничные и начальные условия для уравнения (1) имеют вид:

$$T(0, y, z, t) = T(x, 0, z, t) = T(L_x, y, z, t) = T(x, L_y, z, t) = 0$$

$$\frac{\partial T(x, y, 0, t)}{\partial z} = 0, \quad T(x, y, L_z, t) = U(x, y, t), \quad T(x, y, z, 0) = 0. \quad (2).$$

Общий способ решения - использование приближенных численных методов. Наиболее широко распространены методы сеток.

Основная идея метода сеток - аппроксимация искомой непрерывной функции совокупностью приближенных значений, рассчитанных в некоторых точках области - узлах. Совокупность узлов, соединенных определенным образом, образует сетку. Сетка, в свою очередь, является дискретной моделью области определения искомой функции.

В методе конечных разностей используются, как правило, регулярные сетки, шаг которых постоянен либо меняется по несложному закону. Расстояние между соседними узлами - шаг сетки.

В методе конечных элементов исходная область определения функции разбивается с помощью сетки, в общем случае неравномерной, на отдельные подобласти - конечные элементы. Искомая непрерывная функция заменяется кусочно-непрерывной. Практически метод конечных элементов применяют в виде специальных программных систем, например, PDE Toolbox/MATLAB или ANSYS.

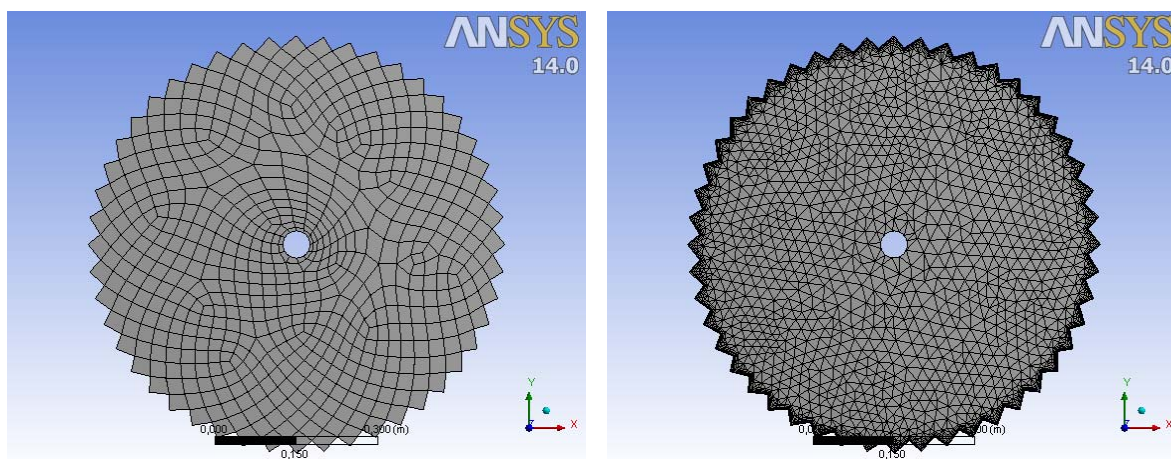
Рассмотрим особенности моделирования температурных полей в пакете ANSYS. В данной программе в ходе работы было промоделировано изменение температуры в процессе резания круглой пилой и представлено сравнение полученных результатов в зависимости от генерации конечно - элементарной сетки. Создание сетки является неотъемлемой частью процесса компьютерного инженерного моделирования (CAE). Качество сеточной модели влияет на точность, сходимость и скорость получения решения. Поэтому качественные и более автоматизированные инструменты построения сетки дают лучший результат. Технологии ANSYS предлагают совокупность методов построения сетки, различных по сложности алгоритмов и трудоемкости построения. Обладая такой возможностью, можно расположить сетку нужного типа в требуемой зоне модели и убедиться в том, что расчет модели будет выполнен точно.

Инструменты для создания сеток от компании ANSYS позволяют генерировать сеточные модели, для разных типов анализа. Каждый из сеточных методов удовлетворяет специфическим требованиям той или иной области. Данная процедура выполняется в модуле симуляции Mechanical. Сетка генерируется на геометрической модели и является основной для составления и решения системы уравнений в матричном виде.

Существует два способа генерации сетки.

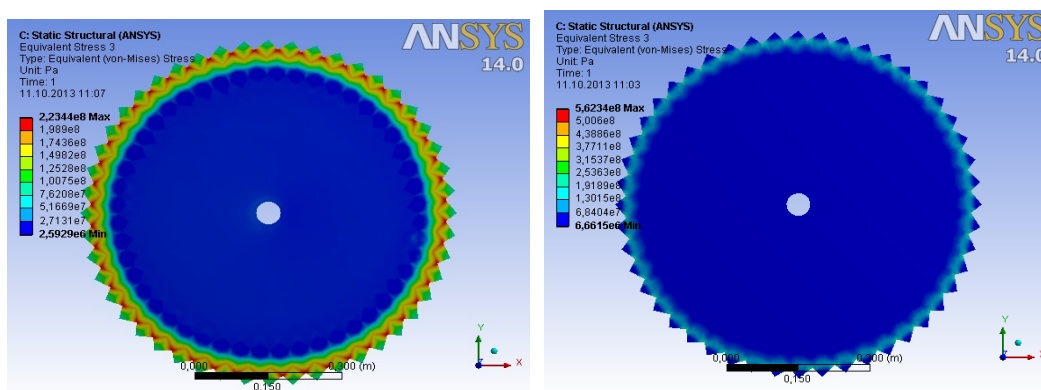
1. Автоматическая генерация сетки с установками по умолчанию при запуске на решение. При этом имеется возможность предварительно просмотреть сетку до запуска на расчет, чтобы оценить ее соответствие поставленной задаче (рисунок 1а).

2. Генерация сетки с задаваемыми пользователем установками. В этом случае мы сами самостоятельно определяем особенности создаваемой сетки значения необходимых параметров (рисунок 1б).



- а) автоматическая генерация сетки;
 б) генерация сетки с задаваемыми пользователем установками

Рисунок 1 - Генерации сетки



- а) автоматическая генерация сетки;
 б) генерация сетки с задаваемыми пользователем установками

Рисунок 2 – Напряженное состояние круглой исковой пилы

Напряженное состояние возникает в результате теплового расширения объекта и носит локальный характер. В данном примере (рис. 2) наблюдаются при этом ярко выраженные лакуны напряженное состояние в точках соединения отдельных элементов. Практическим подтверждением данного фактора является то, что облом круглой дисковой пилы происходит в точках соединения отдельных зубьев между собой. Так как взаимодействие в наибольшем случае оказывает на зубчатый венец, то при размещении узловых элементов сетки необходимо увеличить плотность узлов непосредственно в зоне режущего венца, то есть, правильным решение будет выбрать генерацию сетки с заданными пользователем установками. В пакете MATLAB были получены зависимость деформации объекта от размера конечного элемента сетки и зависимость величины напряженного состояния в объекте от размера конечного элемента сетки (рис. 3).

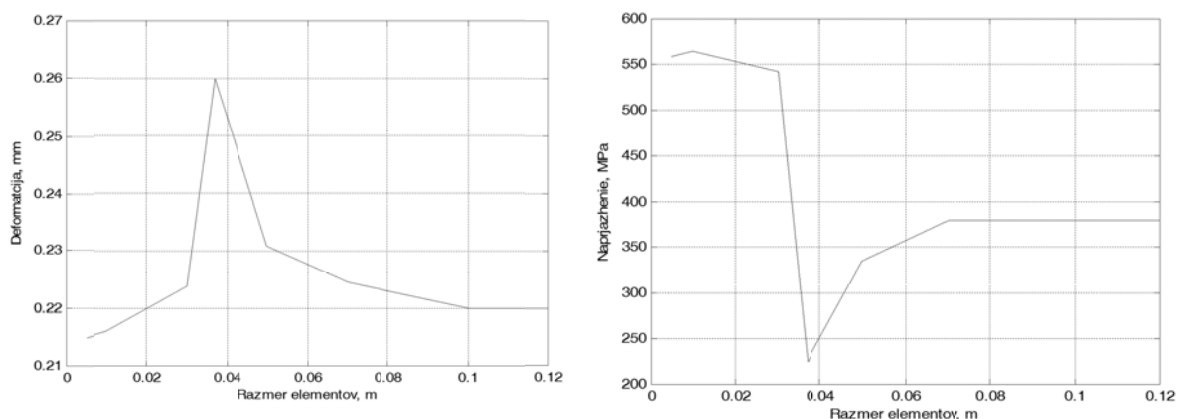


Рисунок 4 – а) график зависимости деформации круглой дисковой пилы от размера конечного элемента б) график зависимости напряжения в круглой дисковой пиле от размера конечного элемента

При анализе графиков можно сделать следующий вывод: при автоматической генерации сетки (для данного случая размер элементов равен 0,037) значения имеют существенное отклонение по величинам деформации и напряжения, следовательно, автоматическая сетка имеет большую погрешность в численном решении как уравнения теплопроводности, так и деформации.

С увеличением размеров конечных элементов сетки в области зубчатого венца рассчитанное значение деформации и напряжения стремиться к некоторому установившемуся значению. Таким образом, при величине элемента от 0,06 до 0,12 м точность будет приблизительно одинакова.

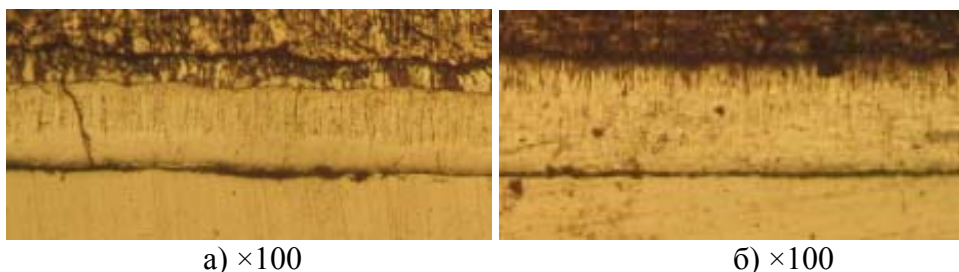
В случае уменьшения размеров (меньше 0,037м) конечных элементов сетки динамика изменения существенно отличается от изменений в диапазоне больших размеров элементов. Можно предположить, что с уменьшением размеров конечных элементов сетки точность возрастает. Наилучшим при данном допущении с точки зрения точности является выбор минимального размера элементов, но при этом следует учитывать, что уменьшение размеров элементов значительно влияет на скорость получения данного решения.

Таким образом наиболее подходящим значением для решения рассматриваемой задачи является выбор режима генерации сетки с заданными параметрами при условии размера конечного элемента сетки в 0,01м.

ТЕРМОДИФФУЗИОННОЕ ЦИНКОВАНИЕ В СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ ГАРТЦИНКА

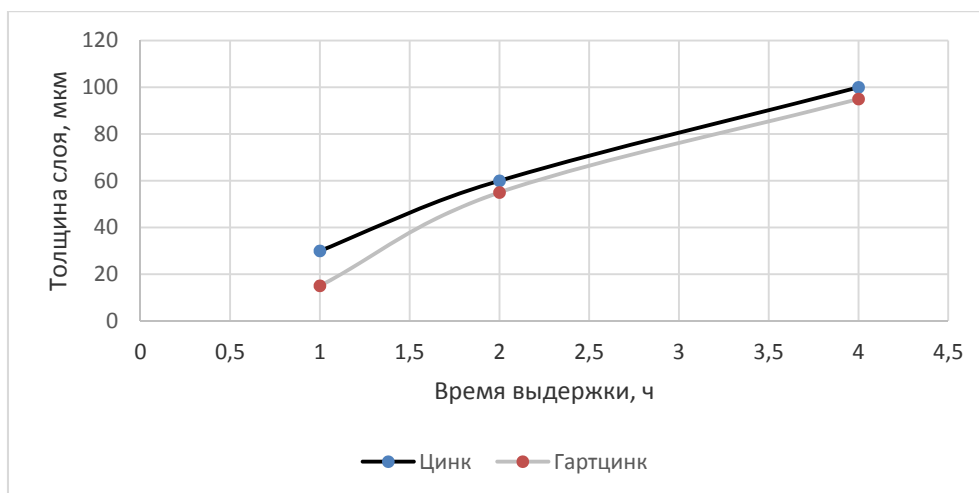
В процессе горячего цинкования образуется большое количество цинксодержащих отходов, которые в основном состоят из соединений Fe_xZn_y и могут быть использованы при изготовлении смесей для нанесения цинковых покрытий.

Из порошка гартцинка была изготовлена насыщающая смесь для термодиффузионного цинкования. Для сравнения использовали хорошо изученные авторами [1-3] смеси системы $\text{Zn-Al}_2\text{O}_3$.



**Рисунок 1 - Микроструктуры диффузионных слоев 420°C, 2 часа,
в смеси на основе: а – гартцинка, б – цинка**

В диффузионных слоях, полученный в результате цинкования в порошковых смесях на основе гартцинка, в области границы раздела α -фаза – интерметаллидные соединения цинка и железа, выявлена зона повышенной травимости, а так же отсутствие столбчатой структуры δ -фазы (рисунок 1).



**Рисунок 2 – Зависимость толщины слоя
от времени выдержки**

Насыщающая способность смесей на основе гартцинка близка насыщающей способности смесей из цинка (рисунок 2). Необходимо отметить, что применение гартцинка позволяет поднять температуру процесса до 500°C, что интенсифицирует процесс химико-термической обработки, снижает продолжительность операции термодиффузионного цинкования по времени, тем самым снижая себестоимость изделий и делая продукцию более конкурентоспособной.

Микротвердость слоев полученных в смесях на основе гартцинка сопоставима с микротвердостью образцов полученных в смеси цинка (рисунок 3). Это явление можно объяснить близким фазовым составом полученных покрытий. Диффузионные слои, полученные в смесях из гартцинка схожи по микроструктуре со слоями полученными в смесях на основе цинка.

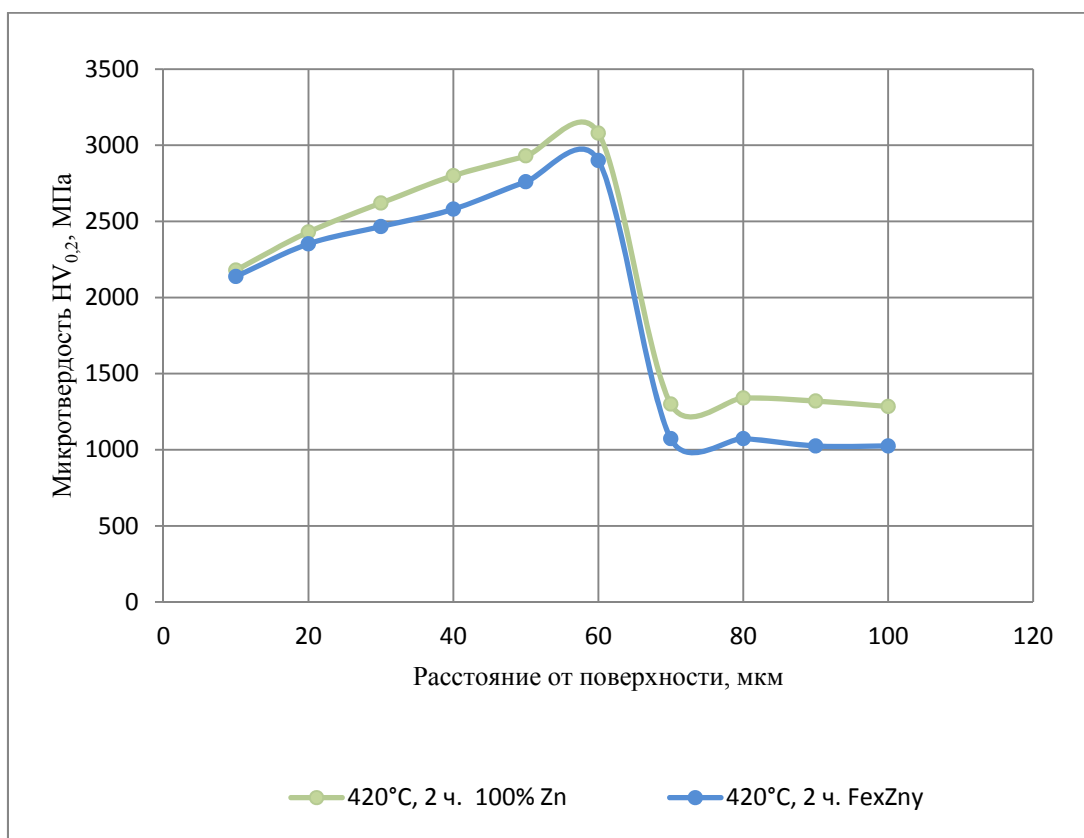


Рисунок 3- Распределение микротвердости по слою для образцов

Для оценки коррозионной стойкости цинковых покрытий и покрытий на основе гартцинка в атмосферных условиях были проведены ускоренные коррозионные испытания. Для сравнения в камере соляного тумана располагались образцы оцинкованные при температуре 420°C и выдержке 120 минут в смесях на основе гартцинка и чистого цинка.

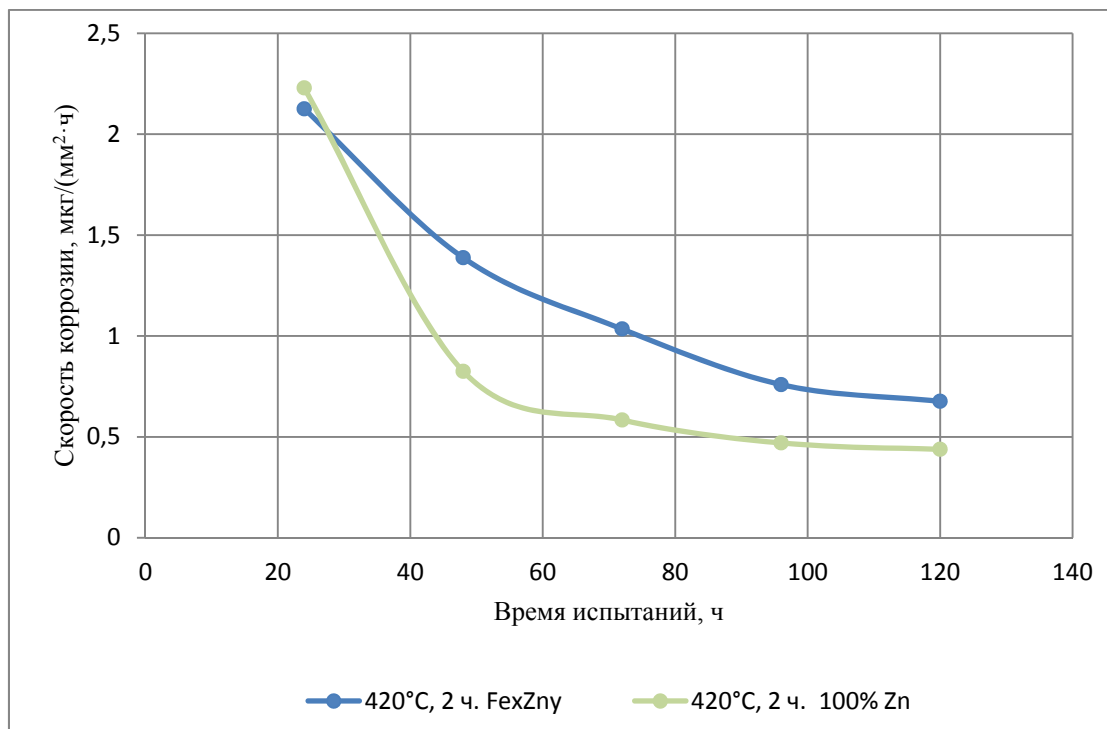


Рисунок 4 – Изменение скорости коррозии образцов в камере солевого тумана

К концу испытаний (120 ч.), скорость коррозии для образцов полученных в смеси гартцинка составила 7 мкг/(мм²·ч), а для образцов полученных в смеси цинка 4 мкг/(мм²·ч). Исходя из полученных данных, видно что коррозионная стойкость образцов полученных в смеси гартцинка оказалась сопоставима с образцами, полученными в смеси на основе цинка (рисунок 4). Это можно объяснить тем, что наиболее стойкой к коррозии в атмосферных условиях фазой является δ-фаза с содержанием железа от 7 до 10 %. Так же свой вклад вносит отсутствие столбчатой структуры у образцов обработанных в смеси гартцинка, в отличие от образцов обработанных в смеси на основе чистого цинка. Так как протяженность границ у столбчатой структуры выше, то коррозионная стойкость ниже.

Закключение Постоянно растущая стоимость чистого цинка на мировом рынке требует рационального использования ресурсов для получения антикоррозионных покрытий на основе цинка, в частности термодиффузионных. Один из возможных путей решения данной проблемы может стать изготовление насыщающих смесей для термодиффузионного цинкования из отходов производств горячего цинкования. Использование гартцинка позволяет получать качественные цинковые покрытия. Так же это позволит перерабатывать 15 – 20 тонн гартцинка в год только на нужды белорусских предприятий осуществляющих термодиффузионное цинкование стальных изделий.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Проскуркин Е.В., Горбунов Н.С. Диффузионные цинковые покрытия., М.: Металлургия, 1972 - 248 с.
- 2 Горунов Н.С. Диффузионные покрытия на железе и стали. – М.: Изд. АН СССР, 1958. – 207 с.
- 3 Справочник. Химико-термическая обработка металлов и сплавов/ Под. Ред. Л.С. Ляховича. – М: Металлургия, 1981 – 424 с.

УДК 661

С.В. Пилейко, магистрант
(БГТУ, г. Минск)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКРАШИВАНИЕ АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПЛЁНОК В ОЛОВСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Способность обеспечить долгое воздействие погодных условий, устойчивость к свету обусловили широкое распространение неорганических красителей в архитектурных применениях, несмотря на то, что в сравнении с органическими красителями их использование является более затратным, набор цветов – более ограниченным, а точное воспроизведение оттенков – более сложным.

Одним из таких способов является окрашивание анодированных деталей в кислых растворах при переменном напряжении. При соблюдении надлежащих условий, происходит осаждение ионов металла внутри пористой плёнки, в результате чего анодированная поверхность обретает цветовой оттенок, присущий данной соли металла.

Наиболее широкое распространение получили технологии, применяемые для создания гамм бронзового или черного покрытия с использованием электролитов на основе кобальта, никеля или олова. Для первоначального анодирования на практике наиболее часто применяются сернокислотные электролиты, но возможно применение и других. Далее детали погружаются в раствор соли металла и окрашиваются с применением постоянного или переменного тока. Глубина получаемого оттенка зависит от продолжительности окрашивания и от используемого в процессе напряжения или тока. Последней стадией является уплотнение в горячей деминерализованной воде или паром [1].

Привлекательность электролитического окрашивания после анодирования в том, что для получения стабильной окраски не требуется привлечения специальных сплавов, цвет в основном не зависит от

толщины анодного слоя, потребление энергии значительно ниже в отличие от интегрального цветного анодирования. Характерными особенностями процесса электролитического окрашивания являются конструкция электродов и тип источников питания.

Используются электроды в форме стержней, трубок, листов или полос, расположенных вдоль боковых стенок ванны, во многих случаях применяется также система с центральным электродом. Он необходим для обеспечения равномерного окрашивания обеих сторон изделия, которое помещается в центре каждого набора электродов [2].

При проведении большинства процессов электролитического окрашивания используется переменный ток, который подаётся от однофазного источника электропитания автотрансформаторного типа. Такие источники, как правило, имеют максимальное напряжение 25-30 В. Несмотря на то, что в большинстве случаев могут использоваться источники питания простых конструкций, обеспечивающие синусоидальную форму волны, в настоящее время широкое распространение в процессе электроокрашивания получили ассиметричные формы волн. Такие формы волн достигаются использованием тиристоров [2].

Электролиты на основе олова

На практике наиболее широкое распространение получили электролиты на основе солей олова. Заметное отличие в эксплуатационных реалиях электролитов на основе солей олова получили благодаря тому, что для электролитов на основе никеля и кобальта предъявляются дополнительные требования по очистке сточных вод.

Одной из проблем, возникающих при использовании электролитов на основе SnSO_4 , является неустойчивость их к окислению, так как Sn^{2+} легко окисляется до Sn^{4+} . В осадок выпадает $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ и не участвует далее в процессе окрашивания. Данный процесс протекает и во время работы, и во время простоя ванны. Это является одной из проблем при использовании электролитов на основе олова. Благодаря окислению возможна потеря олова до двух раз больше, чем вследствие уноса и осаждения в пленку. Для стабилизации Sn^{2+} в электролитах данного типа используются ароматические карбоновые кислоты, такие как фенолсульфо кислота или сульфопталева кислота. Помимо этих кислот, к стабилизирующим агентам относятся крезолсульфо кислота, алифатические органические тио-соединения, такие как меркаптоянтарная кислота, алифатические сульфокислоты, или пирогаллол, резорцин и подобные вещества. Эти добавки необходимы для работы ванны, однако они только снижают, но не устраняют проблему окисления.

Типичные электролиты окрашивания содержат до 12 г/л SnSO_4 и 16-22 г/л H_2SO_4 (их pH около 1). В состав электролита включают органические стабилизирующие добавки, часто производные фенола. Процесс протекает в электролите при температуре 18-24 °С, что позволяет не использовать нагревательное или охлаждающее оборудование.

Окрашивание производится или в течение фиксированного времени при разных напряжениях, или при постоянном напряжении с разной продолжительностью по времени, причем последний вариант преобладает. В начале процесса окрашивания напряжение плавно возрастает до величины 10-18 вольт в соответствии с условиями. Время окрашивания варьируется от 10 секунд для светлой бронзы до 15 минут для черного цвета (Рис. 1). В начале цикла окрашивания плотности тока составляют до 1 А/дм², затем в течение минуты они снижаются до устойчивого значения около 0,2-0,4 А/дм².

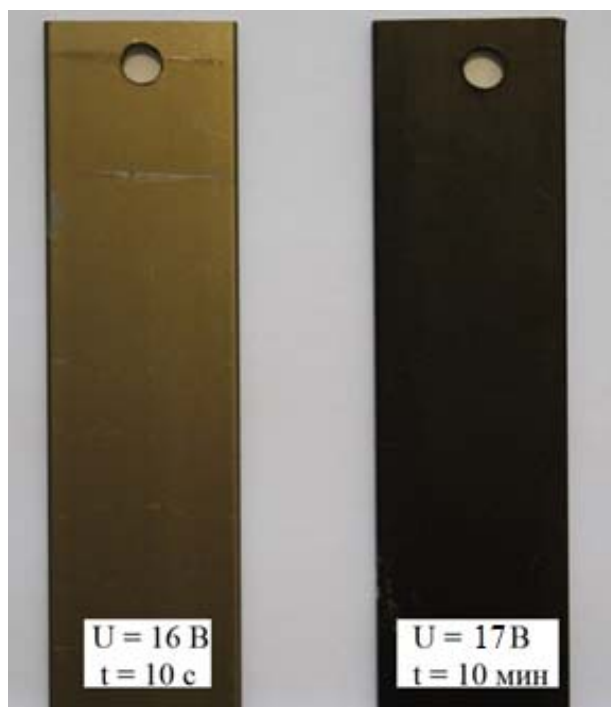


Рисунок 1 – Примеры получаемых цветов

Для электролитов на основе солей олова используются трубчатые электроды из нержавеющей стали, которые должны иметь равную или незначительно больше площадь поверхности окрашиваемого изделия. Также возможно использование оловянных или графитовых электродов и комбинации в одной ванне электродов из олова и нержавеющей стали.

Напряжение окрашивания имеет важное значение при применении электролитов на основе олова, скорость окрашивания возрастает с

повышением напряжения до уровня около 15-16 В. Выше этого порога цвет снова светлеет (рисунок 2), это означает, что при выработке темных цветов время окрашивания должно быть насколько возможно коротким.

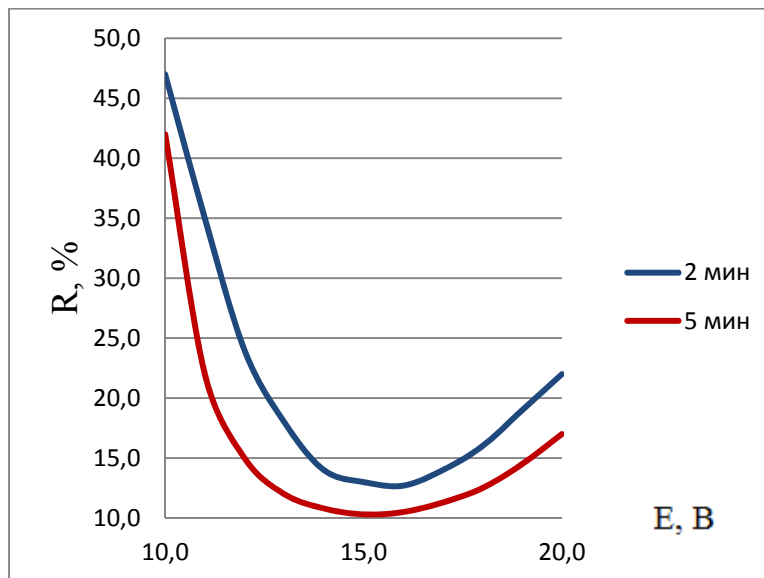


Рисунок 2 – Влияние напряжения E на скорость окрашивания (определяется как степень отражения R в %); электролит: 10 г/л Sn^{2+} , 20 г/л H_2SO_4

Особое влияние для повторяемости оттенков цветов оказывает концентрация кислоты. При недостаточной концентрации серной кислоты и схожести других параметров, цвета имеют красноватый оттенок, а при несколько избыточной концентрации — зеленоватый оттенок (рисунок 3). Помимо этого, увеличение концентрации серной кислоты ускоряет химическое растворение осажденного олова, и увеличивает время окрашивания для получения необходимого цвета.

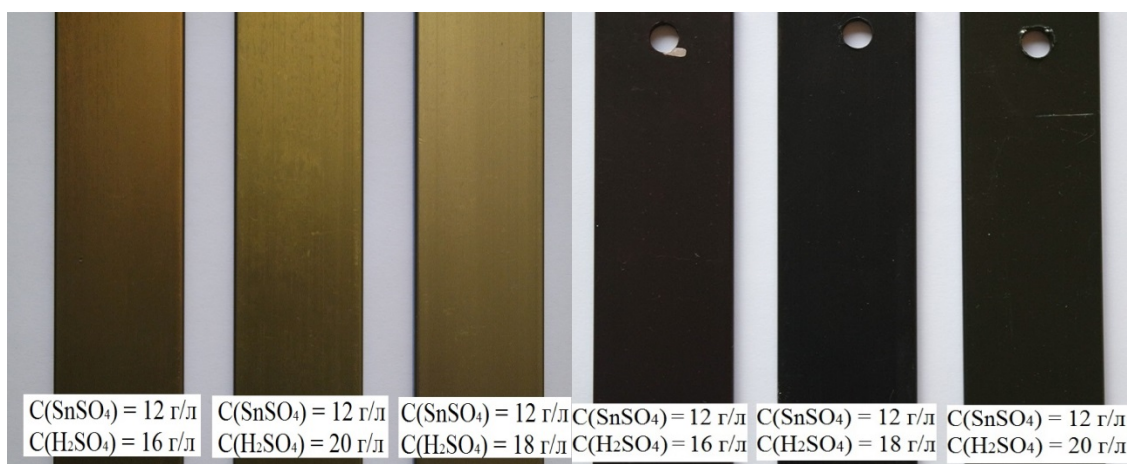


Рисунок 3 – Оттенки в зависимости от содержания серной кислоты

Электролиты на основе солей олова являются в достаточной мере чувствительными к некоторым посторонним примесям. Наиболее

вредными примесными ионами признаны нитрат-ионы, так как они резко снижают эффективность окрашивания уже при концентрации 0,2-0,3 г/л. Хлориды, при концентрации выше 2 г/л вызывают растрескивание, а большие концентрации калия и натрия (более 5 г/л) ухудшают эффективность окрашивания. Другие ионы показывают негативное воздействие при более высоких концентрациях – это указывает на общую нечувствительность электролитов данного типа к загрязнению.

Вывод

На сегодняшний день электролиты на основе олова получили широкое распространение для окрашивания анодных плёнок из-за своих преимуществ, так как они дают самые простые ванны как в плане рецептуры, так и применения, высокие скорости окрашивания и полный спектр бронзовых и черных оттенков. Такие электролиты обладают хорошей кроющей способностью и не очень чувствительны к загрязнению. Несмотря на очевидные преимущества, есть и некоторые минусы. К ним относятся окисление SnSO_4 до $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ и связанная с этим потеря олова; быстрый ход окрашивания, который может затруднять управление светлыми оттенками и вызывать распространение осаждаемого металла через пленку; низкий pH электролитов, из-за чего возможно растворение анодного покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию / Е.Е. Аверьянов. М.: Машиностроение, 1988.
- 2 Шизби, П.Г. Обработка поверхности и отделка алюминия Справочное руководство / П.Г. Шизби, Р. Пиннер. М.: «АЛИСИЛ МВиТ», 2011.

В.В. Шаплыко, маг. техн. наук;
 А.В. Красовский, маг. техн. наук;
 В.А. Колтович, канд. техн. наук;
 Н.В. Дежкунов, доц., канд. техн. наук
 (БГУИР, г. Минск)

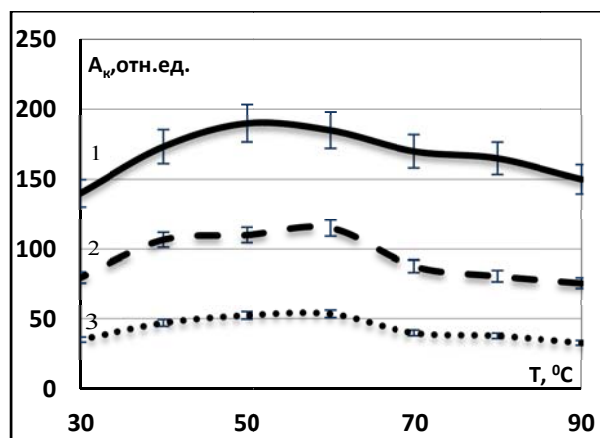
ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ КАВИТАЦИОННЫХ РЕЖИМОВ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ТЕХПРОЦЕССОВ

Известно, что механизм интенсификации ультразвуком физико-химических процессов в жидкостях или электролитах в преобладающем большинстве имеет кавитационную природу, т. е. связан с явлением образования, пульсаций и захлопывания кавитационных полостей [1-2]. В данной работе выполнено исследование зависимости активности кавитации от ряда факторов, которые могут влиять на воспроизводимость режимов озвучивания при ультразвуковой интенсификации гальванических техпроцессов.

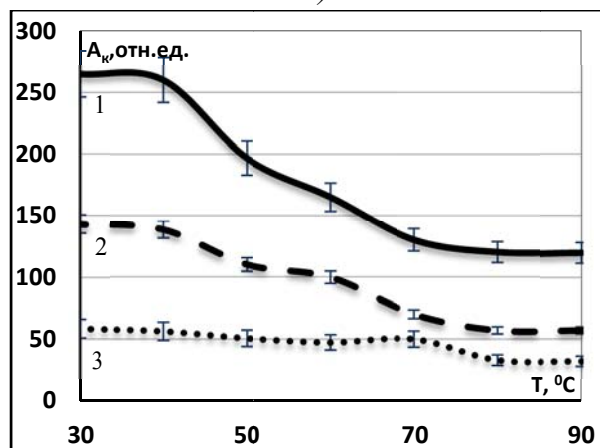
Установка и методика

Рабочая ёмкость использовавшейся установки представляет собой цилиндрический стакан из нержавеющей стали. Резонансная частота излучателя – 34,7 кГц. Для измерений активности кавитации использовался кавитометр ИСА-3М (БГУИР, г. Минск).

Прибор состоит из гидрофона и электронного блока. Принцип действия кавитометра основан на спектральном анализе акустического сигнала, генерируемого кавитационной областью.



а)



б)

расстояние «датчик -излучатель»:
 а – 40 мм; б – 10 мм;

Рисунок 1 – Зависимость активности кавитации от температуры рабочей жидкости

Результаты исследований и их обсуждения

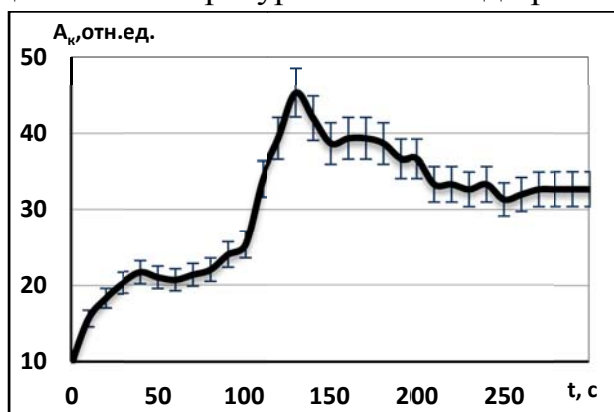
На рисунке 1 представлены зависимости активности кавитации от температуры рабочей жидкости. Нагрев осуществлялся за счет поглощения энергии ультразвука. Высота столба рабочей жидкости 75 мм. Здесь 1 – полный выходной сигнал гидрофона, 2 – полная активность кавитации, 3 – активность захлопывающихся полостей (нестационарная кавитация).

Установлено, что зависимости активности кавитации от температуры жидкости хорошо коррелируют с полным выходным сигналом гидрофона во всем исследовавшемся диапазоне температур.

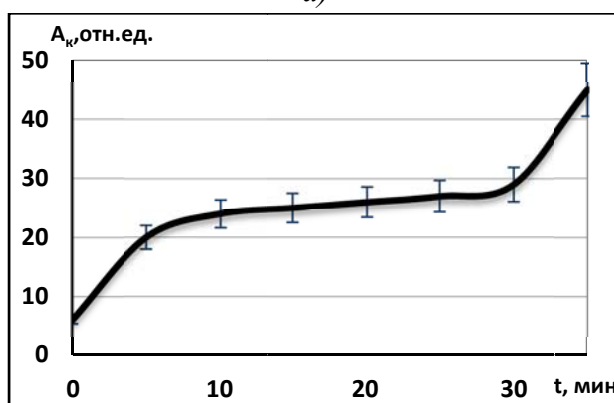
Показано, что характер зависимости активности кавитации от температуры существенно зависит от того, в какой точке поля проводится измерение. В частности, вблизи поверхности излучателя и вблизи границы раздела жидкость – газ активность кавитации уменьшается с ростом температуры, а в объеме жидкости имеются точки, в которых зависимость активности кавитации от температуры имеют вид кривой с максимумом.

На рисунке 2 представлена динамика изменения активности кавитации во времени при дегазации насыщенной углекислым воды.

В первом случае (рисунок 2, а) использовалось непрерывное воздействие ультразвуком, во втором (рисунок 2, б) – кратковременное в течение 5 секунд через каждые 5 минут. Из представленных данных видно, что изменение газосодержания жидкости за счет дегазации может оказывать существенное влияние на активность кавитации. Для уменьшения влияния этого фактора на воспроизводимость измерений предложено осуществлять предварительную дегазацию. Предварительная дегазация в тече-



а)



б)

Рисунок 2 – Зависимость активности кавитации от продолжительности дегазации

НИИ 10-15 минут при интенсивности ультразвука 3-5 Вт/см² обеспечивает достаточно высокую воспроизводимость результатов, так как при последующих измерениях газосодержание под действием ультразвука меняется незначительно.

На рисунке 3 представлены зависимости выходного сигнала гидрофона и активности кавитации от расстояния «датчик-поверхность жидкости» (L). Видно, что по мере приближения к излучателю активность кавитации повышается. Для всех режимов измерений наблюдаются три максимума: при $L=15$, 50 и 65 мм. Эти расстояния примерно соответствуют максимумам давления в стоячей звуковой волне.

На рисунке 4 представлены зависимости активности кавитации (A_k , отн. ед.) от расстояния датчика в горизонтальной плоскости до стенки рабочей емкости (J , мм) при различных расстояниях «датчик-излучатель» (а – 70 мм; б – 5 мм). От центра к краям активность кавитации снижается более чем в три раза. Такой характер зависимости активности кавитации от расстояния «датчик-излучатель» объ-

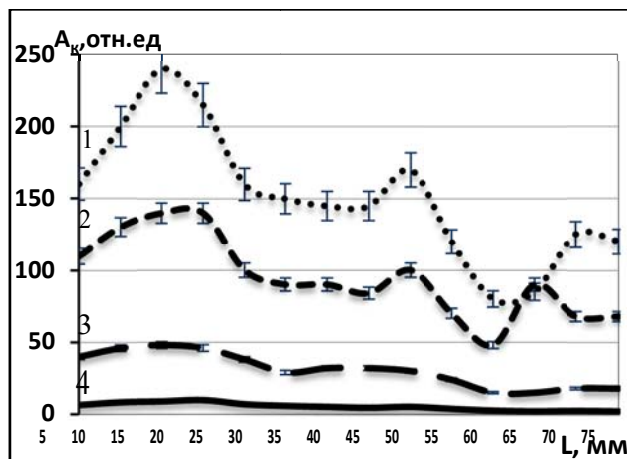
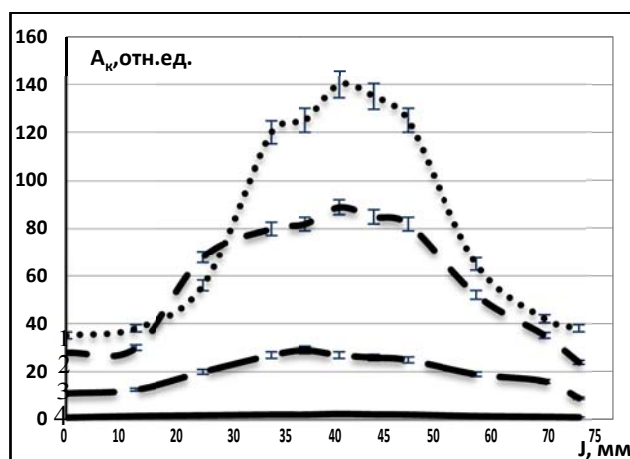
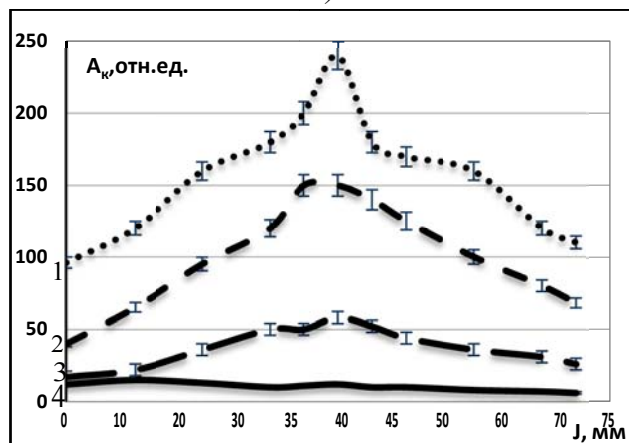


Рисунок 3 – Зависимость активности кавитации от расстояния «датчик-поверхность жидкости»



а)



б)

Рисунок 4 – Распределение активности кавитации по диаметру емкости

ясняется затуханием ультразвука и наличием стоячей волны в данных условиях.

Различия температурных зависимостей активности кавитации различных точках поля (рисунок 1) обусловлены особенностями формирования кавитационной области в минимумах и максимумах давления в стоячей звуковой волне. В областях вблизи минимумов давления (40 мм от датчика) на активность кавитации оказывают воздействие два конкурирующих фактора: увеличение концентрации кавитационных полостей, с одной стороны и уменьшение эффективности их захлопывания вследствие снижения поверхностного натяжения жидкости и повышения давления насыщенного пара. При низких температурах ($\leq 60^{\circ}\text{C}$) преобладающим является первый фактор и активность кавитации в этом диапазоне растет с ростом температуры. При высоких температурах все большую роль играет уменьшение скорости захлопывания пузырьков, что и приводит к уменьшению активности кавитации.

В областях максимумов давления (70 мм и 10 мм) концентрация пузырьков близка к предельной. В этом состоянии оба упомянутых фактора действуют в одном направлении, уменьшая активность кавитации.

Полученные результаты будут использоваться при разработке методов озвучивания, обеспечивающих высокую степень воспроизводимости кавитационных режимов и однородность распределения кавитации в ультразвуковом поле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Келлер О.К., Кратыш Г.С. Лубяницкий Г.Д. Ультразвуковая очистка / О.К. Келлер, Г.С. Кратыш, Г.Д. Лубяницкий – Л.: Машиностроение, 1977. – 325 с.
2. Bang, J.H., Suslick, K.S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials / J.H. Bang, K.S. Suslick // «Advanced Materials». – № 22 – 2010. – p. 1039–1059.

Н.В. Дежкунов, доц., канд. техн. наук;
М.П. Федоринчик;
А.В. Красовский, маг. техн. наук;
В.В. Шаплыко, маг. техн. наук;
В.А. Колтович, канд. техн. наук
(БГУИР, г. Минск)

МЕТОД И ПРИБОР ДЛЯ КОНТРОЛЯ РЕЖИМА ОЗВУЧИВАНИЯ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ТЕХПРОЦЕССОВ

Активность кавитации, как известно, определяется количеством захлопывающихся пузырьков в единице объёма жидкости и эффективностью с которой пузырьки концентрируют звуковую энергию и преобразуют её в энергию ударных волн, тепловую и энергию микро-струй жидкости [1-4]. Эффективность преобразования энергии пузырьками определяется скоростью их захлопывания. Однако прямыми измерениями невозможно определить ни число пузырьков в кавитационной области, ни скорость их захлопывания. Именно сложность подобного рода измерений существенно ограничивает возможности применения мощного ультразвука для интенсификации физико-химических процессов в жидкостях, включая процессы на границе электрод-электролит.

В данной работе выполнено исследование связи характерных составляющих спектра кавитационного шума и активности акустической кавитации, оцениваемой по интенсивности звуколюминесценции. Показано, что интегральная интенсивность широкополосной составляющей однозначно связана с активностью акустической кавитации.

Эксперименты проводились в ультразвуковом поле частотой 49 кГц. Рабочая емкость представляет собой стеклянный цилиндр диаметром 80 мм и высотой 210 мм (внутренние размеры). Она снабжена стеклянным змеевиком, через который прокачивалась жидкость заданной температуры. Источником ультразвука служил пьезокерамический преобразователь с волноводом диаметром 15 мм и резонансной частотой 49 кГц, вмонтированный в дно рабочей емкости. Для измерения амплитуды A колебаний поверхности излучателя и для калибровки амплитудного датчика использовался бесконтактный ультразвуковой виброметр УВМ – 3М. Гидрофон установлен таким образом, что его приемный пьезокерамический элемент диаметром 2 мм и толщиной 0,25 на расстоянии 55 мм от излучателя.

Выходные сигналы фотоумножителя L и гидрофона H (после предварительного усиления) подавались на запоминающий осциллограф и анализировались с использованием компьютера.

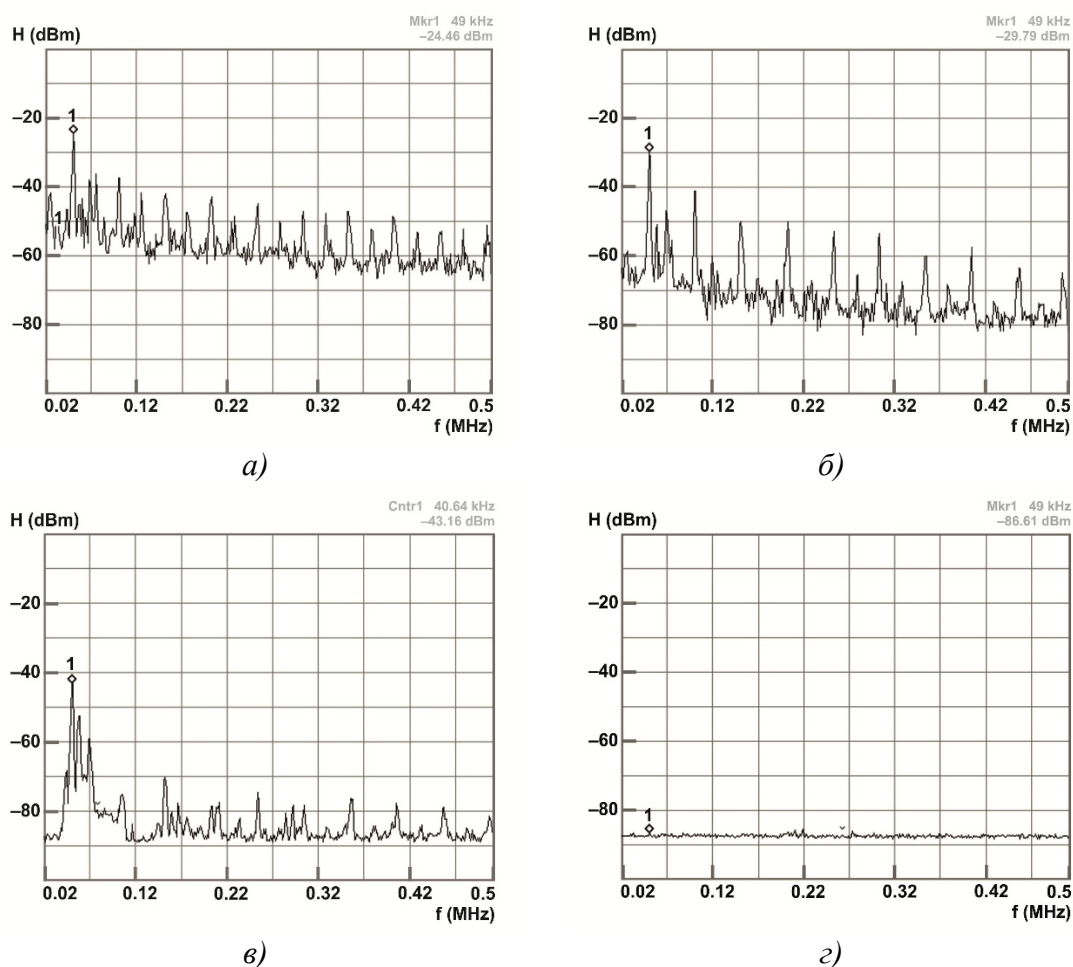
На рисунке 1 приведены спектры акустического сигнала, принимаемого широкополосным гидрофоном в воде с растворенным углекислым газом при различных концентрациях C газа и постоянной интенсивности ультразвука. На рисунок 2а представлен спектр с наиболее низкой концентрацией газа. Спектр включает основную частоту F_0 (маркером 1), гармоники nF_0 , где $n=1,2,3$ и т.д., субгармонику $F_0/2$, частоты $nF_0/2$ и непрерывную составляющую. По мере увеличения C (рис. 1б, рис 1в) наиболее быстро уменьшается интенсивность непрерывной составляющей и при 100% непрерывная составляющая (т.е. широкополосный шум) практически отсутствует. Отметим, что при этом и интенсивность звуколюминесценции также стремится к нулю. Не наблюдается в таких условиях и увеличения высоты подъема жидкости в капилляре. Как известно [5], ультразвуковой капиллярный эффект и звуколюминесценция обусловлены захлопыванием кавитационных полостей. Исходя из изложенного, можно утверждать, что широкополосный кавитационный шум является надежным индикатором наличия захлопывающихся кавитационных полостей в исследуемом объеме жидкости.

В таблице 1 приведены результаты измерения интенсивности звуколюминесценции (выходной сигнал фотоумножителя L) и интенсивности широкополосной составляющей кавитационного шума H в зависимости от амплитуды колебаний излучателя A .

Таблица 1 – Пороговые амплитуды колебаний возникновения ЗЛ и кавитационного шума (КШ) для различных жидкостей

Жидкость	Параметр	Амплитуда A , мкм							
		0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0
1	L	0	0	10,5	110	420	460	485	470
	H	0	1,6	4,4	18	64	68	83	81
2	L	12	15	27	48	62	81	116	64
	H	2,5	3,7	4,8	6,2	14	17,9	23,5	16,7
3	L	2,3	4,5	6	16,6	12,3	10,5	8,1	8,0
	H	1,5	1,8	2,1	4,1	4,5	3,7	3,1	2,7

Жидкости: 1 – водно-глицериновая смесь 60% (по весу) глицерина и 40% воды, 2 – вода, 3 – ацетон, $T = 25$ °C. Точность установки заданной амплитуды $\pm 4\%$.



а – $C=100\%$, б – $C=65\%$, в – $C=15\%$, г – фоновый сигнал при отключенном ультразвуковом генераторе, т.е. без ультразвука, $f_0 = 49$ кГц, интенсивность звука – $1,6 \text{ Вт/см}^2$

Рисунок 1 – Спектры акустического сигнала, принимаемого гидрофоном в воде с растворенным углекислым газом при различных концентрациях

Как видно, пороги обоих эффектов в различных жидкостях совпадают с точностью не ниже точности измерений. С ростом L увеличивается и интенсивность кавитационного шума, как для разных жидкостей, так и в зависимости от амплитуды колебаний излучателя. С ростом амплитуды величины L и H вначале увеличиваются, достигают максимума и затем уменьшаются.

На основании приведенных выше результатов исследований разработан спектрально – акустический метод контроля активности кавитации и прибор, в котором реализуется данный метод - кавитометр. Прибор предназначен для измерения и контроля активности кавитации и может быть использован, в частности, для оптимизации ультразвуковых технологических процессов в жидкостях и электролитах, для определения наличия и интенсивности кавитации, измерения

порогов кавитации. Принцип действия кавитометра основан на анализе и обработке спектра кавитационного шума, принимаемого широкополосным гидрофоном.

Кавитометр апробирован на ряде предприятий России и Беларуси. Его использование позволяет: установить эффективность работы различных ванн; установить распределение ультразвукового поля в ванне; установить распределение активности кавитации в ванне и влияние физических параметров поля и свойств жидкости на уровень активности кавитации, оптимизировать условия озвучивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Сиротюк. Акустическая кавитация. М.: Наука, 2008. - 271с.
2. O.V. Abramov, High-Intensity Ultrasonics: Theory and Industrial Applications, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1998. p. 551.
3. K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Y. Iida, Sonoluminescence, Appl. Spec. Rev. 39 (2004) 399–436.
4. R.F. Young, Sonoluminescence, CRC Press, Boca Raton, 2005.
5. Дежкунов Н. В., Лейтон Т. Г. Исследование связи звуколюминесценции и ультразвукового капиллярного эффекта. Инженерно-физический журнал. 2004. Т. 77, № 1. С. 45-51.

УДК 533.9

М.Г. Базин¹, инж.-хим.-технол.;

Пранцишкус Добровольскис², канд. техн. наук

(¹ООО «ХемеТек-Нано», г. Минск; ²ЗАО «Ekochemeta», г. Вильнюс, Литва)

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СОСТАВОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Гальванотехника получила широкое распространение в народном хозяйстве. Основной набор электролитов и растворов можно считать сложившимся, но на данный момент ведутся работы по радикальному изменению в области создания электролитов, которые бы вызвали резкий скачок в развитии гальванотехники.

При создании новых технологий по усовершенствованию составов электролитов и растворов мы приняли во внимание ряд следующих проблем, возникающих на предприятиях:

- улучшение качества получаемых покрытий;
- снижение удельных норм расхода специальных добавок входящих в состав электролита;

- сохранение стабильности основных характеристик электролита на протяжении длительного периода электролиза.

Новые технологии затронули и электролит блестящего никелирования. В промышленности применяют довольно много электролитов блестящего никелирования. Большинство из них обладает выравнивающим и блескообразующим действием. Наиболее широкое распространение получили сернокислые электролиты.

Мы предлагаем сернокисло-хлористый электролит блестящего никелирования с высокой кроющей и рассеивающей способностями.

Для получения непосредственно из ванны блестящих осадков в новый электролит введены специальные добавки – блескообразователи, условно поделенные на два типа.

Слабый блескообразователь (NicElite-1A) первого типа – придает осадкам незначительный блеск, мало влияет на катодную поляризацию выделения никеля, способствует образованию незначительных внутренних напряжений в полученных осадках. Данная добавка способствует повышению толщины осадков в микроуглублениях катодной поверхности, приводя к выравниванию и сглаживанию микропрофиля поверхности.

Сильный блескообразователь (NicElite-1B) второго типа – придает полученным осадкам сильный блеск уже при малых толщинах покрытия, вызывает значительное повышение катодной поляризации при осаждении никеля.

Добавка NicElite-1C содержит ряд соединений, в особенности, понижающие поверхностное натяжение никелевых растворов, способствует подавлению питтинга в данном электролите никелирования.

Таким образом, при составлении электролита блестящего никелирования, добавки подбирались так, что бы одно вещество выполняло разные функции. Электролит, обеспечивающий интенсивность процесса и позволяющий получать хорошо сцепленные с основой блестящие выровненные покрытия толщиной до 24 мкм, имеет следующий состав (таблица 1):

Необходимо отметить, что технологические параметры блестящего электролита никелирования имеют ряд существенных различий, по сравнению аналогами:

- блестящие осадки никеля, получаемые из стационарной ванны уже можно осаждать в диапазоне температур 30 – 55°C. Естественно, снижение температуры и отсутствие перемешивания позволяет получить более высокую рассеивающую способность;

- цена на применяемые специальные добавки ниже на 20 %, по сравнению с аналогами.

Таблица 1 – Состав электролита блестящего никелирования

№	Наименование материала	Концентрация, г/л	Ориентировоч- ный расход, кг/10000 А·ч
1	Никель сернокислый семиводный (Ni-SO ₄ x 7H ₂ O)	60-80	-
2	Никель двухлористый шестиводный (NiCl ₂ x 6H ₂ O)	170-190	
3	Борная кислота (H ₃ BO ₃)	35-40	
4	Добавка NicELITE-1A	1-5	0,4-0,9
5	Добавка NicELITE-1B	2- 4	0,1-0,2
6	Добавка NicELITE-1C	0,5-2	0,5-2
Кислотность 4,0-4,8 (оптимальная – 4,5) Плотность катодного тока 0,5-8А/дм ² (оптимальная 3-5А/дм ²)			

Перечисленные преимущества достигаются применения в добавках специальных полимеров, имеющих тройные связи, которые также можно применять и в сульфатных электролитах никелирования. Отметим так же то, что в состав добавки NicELITE-1B внесены специальные соединения, позволяющие комплексовать примеси цинка.

Из особенностей следует указать, что осажденный никель имеет более темный цвет, по сравнению с цветом никеля у аналогов. При осаждении на поверхность никеля тонкого слоя хрома, цвет более темной подложки никак не отразится на хромовом покрытии.

В электролите, при охлаждении в холодный период года, практически не выпадают осадки солей.

Электролит слабокислого цинкования также приобрел ряд существенных изменений. Вариация компонентов в составе измененно-го раствора приведена в таблице 2.

Катодный и анодный выход цинка по току в данном электролите близок к 100%. Из этого раствора получают светлые, мелкозернистые, хорошо осветляющиеся осадки цинка толщиной до 24 мкм и более. Покрываемые детали имеют значительно меньшую степень наводораживания.

В состав электролита входят специальные концентраты добавок, имеющие следующие назначения:

- действие добавки XEMETEK Zn-CA conc. основано на увеличении рассеивающей способности электролита за счет входящего в состав добавки ПАВ обладающего повышенным адсорбционным механизмом.

- добавка XEMETEK Zn-СБ conc. усиливает блеск осаждаемого покрытия путем образования на поверхности катода мелкозернистой структуры металла за счет смещения катодной поляризации в более электроотрицательную сторону.

Таблица 2 – Состав электролита блестящего слабокислого цинкования

Наименование материала		Оптимальные концентрации компонентов, г/дм ³		Ориентировочная норма расхода, мл/1м ²	
		на подвесках	в барабанах	подвески	барабаны
1.	Цинк хлористый	80	40	-	-
2.	а) Аммоний хлористый	200	220	-	-
	б) Калий хлористый	180	200	-	-
	Кислота борная	25	25	-	-
	в) Аммоний хлористый	35	45	-	-
	Калий хлористый	180	200	-	-
3.	Добавка ХЕМЕТЕК Zn-CAconc.	10	10	6	5
4.	Добавка ХЕМЕТЕК Zn-CBconc.	1,2	1,2	2	1

Технологические параметры блестящего электролита цинкования также имеют ряд существенных изменений, по сравнению с аналогами:

- если есть необходимость, то в состав добавок включаются компоненты, позволяющие осаждать осадки цинка толщиной 50 мкм и более. Отметим, что целесообразно вести осаждение такой толщины цинка на толстостенные детали при перемешивании воздухом;
- электролит устойчиво работает в диапазоне температур 15-50 °С;
- добавки являются биоразлагаемыми и практически не пенятся;
- цена на применяемые специальные добавки ниже на 30 % , по сравнению с аналогами.

Разработка концентрата добавок велась и для щелочного электролита цинкования. Раствор получил следующий обновленный состав (таблица 3):

Таблица 3 – Состав электролита блестящего щелочного цинкования

Наименование материала	Содержание, г/дм ³		Ориентировочная норма расхода, мл/м ²
	на подвесках	во вращательных установках	
1. Цинк окись	8–15	10–19	-
2. Натр едкий технический	90–120	100–150	-
3. Добавка ХЕМЕТЕК Zn-Aconc.	4		3
4. Очиститель ХЕМЕТЕК Zn-O	10		2

Модифицированный состав электролита все также содержит цинкат и свободную щелочь. Концентрат добавки повышает рассеивающую способность раствора, блеск и катодную плотность тока. По свое рассеи-

вающей способности раствор наиболее близок к цианидным электролитам.

Хороший блеск осадкам цинка придает «система» входящая в добавку «А», состоящая из смеси полимеров. С одной стороны, «система» блокируя поверхность, способствует более равномерному распределению кристаллов металла на катодной поверхности, с другой, она сглаживает полученные кристаллы, придавая им блеск. Все это является следствием достаточно выраженного скачка катодного потенциала в электроотрицательную сторону.

Добавка ХЕМЕТЕК Zn-Aconc. также имеет в своем составе соединения, которые способны комплексовать примеси тяжелых металлов, а добавка ХЕМЕТЕК Zn-O имеет в свою очередь компоненты, в особенности, понижающие показатели жесткости воды.

К наиболее существенным преимуществам блестящего щелочного электролита цинкования следует отнести возможность получения более светлых осадков толщиной до 18 мкм. Цена на добавки к щелочному раствору ниже на 20%, по сравнению с аналогами конкурентов.

В заключение отметим, что в разработанных электролитах цинкования с концентратами добавок, осаждаются цинковые покрытия, которые отлично пассивируются в растворах, содержащих соли трехвалентного хрома.

УДК 669.8

А. А. Червяков, Генеральный директор (ЗАО «ПЦГ»)
**ОРГАНИЗАЦИЯ ЛОКАЛЬНОГО ИЗНОСОСТОЙКОГО
ХРОМИРОВАНИЯ КРУПНЫХ ЧУГУННЫХ ШТАМПОВ
ГЛУБОКОЙ ВЫТЯЖКИ**

Компания «Поволжский Центр Гальваники» является разработчиком инновационной технологии твёрдого хромирования рабочих поверхностей деталей крупногабаритных штампов глубокой вытяжки.

С 2010 года ЗАО «ПЦГ» нанесено покрытие на 24 детали формообразующих штампов (матрицы, прижимы, пуансоны) для предприятий автопрома России – ОАО «АВТОВАЗ» (г. Тольятти), ООО «ААТ» (г. Москва). Масса каждой покрываемой детали составляет от 2-х до 20 тонн и имеет максимальные габариты - 0,7х2,5х4,0 метра.

Применение данной технологии позволяет:

- не использовать в процессе хромирования грузоподъемные механизмы;

- все процессы подготовки и нанесения покрытия проводить в одной локальной ванне с рабочим объёмом 0,5-1,0 м. куб.;
- осуществлять подпитку технологической локальной ванны из рабочих ванн объёмом 1,2 м.куб. для подготовительных растворов и 3 м.куб. для электролита хромирования, что обуславливает значительное снижение затрат на материалы;
- нагревать электролит хромирования только в объёме трёх кубов;
- наносить покрытие с заданной толщиной и микро твёрдостью 1 000 HV;
- значительно снижать коэффициент трения без применения большого количества смазочных материалов;
- получать однородные свойства по всей поверхности детали штампа, не зависимо от материала основы;
- контролировать степень износа хромового покрытия обычным замером толщин;
- увеличивать срок службы штамповой оснастки, за счёт износа хромового покрытия, а не износа металла основы;
- снизить затраты на обслуживание штампов, связанные с простоями оборудования для чистки;
- снизить количество налипания цинка на рабочие поверхности штампа за счёт низкого коэффициента трения хромового покрытия и соответственно снизить процент брака по таким дефектам, как наколы, риски, разрывы и т. д.
- осуществлять работу установки по замкнутому циклу с минимальными сбросами загрязняющих веществ.

Являясь инжиниринговой компанией ЗАО «Поволжский Центр Гальваники» предлагает услуги по:

- разработке и подбору процессов нанесения гальванических и химических покрытий для различных отраслей машиностроения;
- проектированию, подбору и поставке оборудования, в т. ч. импортного, с последующим сервисным обслуживанием;
- контролю качества покрытия в аккредитованной лаборатории;
- лабораторному сопровождению процессов нанесения гальванических и химических покрытий;
- разработке и поставке химических компонентов для подготовки поверхности и нанесения покрытий;
- нанесению различных видов гальванических (однослойных и многослойных) и химических покрытий на изделия любой сложности.

ОПЫТ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ВОПРОСОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ОАО «МТЗ»

В данном докладе представлены решения проблем гальванического производства в экологии. При современном проектировании гальванического производства в развитых странах наблюдается тенденция по проектированию безотходного или малоотходного производства, как на стадии выбора технологии, так и изготовления оборудования.

В гальваническом производстве любого действующего предприятия, как правило, изменение технологии требует замены оборудования, что приводит к значительным финансовым затратам, на которые средств, к сожалению нет.

При работе гальванического оборудования ОАО «МТЗ» имеется несколько видов источников поступления вредных веществ в окружающую среду.

А. Поступление вредных веществ в воду;

Б. Поступление вредных веществ в воздух;

В. Поступление вредных веществ в твёрдые отходы.

К виду А относятся промывные воды из ванн промывки, отработанные концентрированные растворы и электролиты поступающие от основных и вспомогательных ванн, вода на промывку фильтров, очистку и промывку самого оборудования и помещения;

К виду Б относятся аэрозоли и испарения поступающие от ванн в вытяжную вентиляцию.

К виду В относятся шламы собираемые из всех ванн, осадки очистных сооружений .

Решение задач по минимизации воздействия данных видов (А-В) вредных веществ на экологию является одной из важнейшей в работе нашего коллектива.

Первым шагом в своей работе мы определяем влияние (значимость) каждого вида на экологию.

Второй шаг – это поэтапное решение существующих проблем по каждому виду.

В условиях нашего производства наибольшие поступления вредных веществ в окружающую среду происходит через промывные воды, куда попадают воды из ванн промывки, промывки фильтров

оборудования и помещения, а также отработанные концентрированные растворы и электролиты

Для решения данной задачи мы пошли следующим образом: оптимизировали (укрупнили) гальваническое производство путем планомерной замены физически и морально устаревшего оборудования на современные автоматические линии в комплексе с очистными сооружениями и системами автоматизированной разработки технологических процессов гальванического производства на персональных компьютерах и управления, а так же ликвидацию отдельных гальванических участков с передачей деталей на покрытие на новое оборудование. Так, если в 1994г на МТЗ имелось 12 участков гальванопокрытий, то в 2015 уже имеется 7 (МСЦ-3, Ц93, МЦ-4, ПЦ, Терм Ц, МЦ-7 и ЦСИиТО), Планируется ещё два участка в ближайшее время закрыть. Данное мероприятие позволило нам уменьшить количество и объём источников сброса и сконцентрировать промывные воды. При этом, в основных цехах (МСЦ-3, Ц93, МЦ-4) были введены в эксплуатацию три комплекса локальных очистных сооружений. Используемая в этих цехах в комплексе технология позволяет очищать как промывные воды, так и отработанные концентрированные растворы и электролиты и получать и утилизировать осадки (шламы), о которых будет изложено ниже.

Однако, на предприятии ещё имеются цеха (ПЦ, Терм Ц, МЦ-7 и ЦСИиТО) в которых отсутствуют очистные сооружения, а промывные воды и отработанные концентрированные растворы и электролиты образуются. Конечно, идеально было бы и в этих цехах также создать локальные очистные сооружения, что снова требует финансирования. И пока оно отсутствует, принято решение отработанные концентрированные растворы и электролиты собирать в цехах в ёмкости и передать на имеющиеся очистные сооружения по установленным графикам, а промывную воду разбавлять водой до ДК (допустимой концентрации) и сбрасывать в канализацию.

С целью снижения нагрузки на очистные сооружения и уменьшению сброса в канализацию нефтепродуктов, а так же рациональному использованию растворов обезжиривания приобретены во все цеха установки микрофльтрации (рисунок 1). Такая установка позволит в год как минимум в три раза сократить сброс растворов обезжиривания и извлечь до 90% нефтепродуктов.

С целью уменьшения потребления пожарно-питьевой воды внедрены установки получения дионизированной воды, работа которых скоординирована с подачей воды в ванны промывки.

В новом оборудовании Ц 93 и МСЦ-3 установлены системы трёхкаскадных промывок деталей, позволяющая уменьшить количество воды используемой на промывку. (Рис. 2)



Рисунок 1 - Установка микрофльтрации (для удаления нефтепродуктов из электролитов обезжиривания).



Рисунок 2 - Система трёхкаскадных промывок деталей

Поступление вредных веществ в окружающую среду с аэрозолями и парами из удаляемого воздуха от ванн вытяжной вентиляции.

Решение данной задачи наиболее актуально для ванн никелирования и хромирования, а так же ванн с кислотами (для ванн травления и активации). В данное время, вопрос решён благодаря установленным в вытяжной вентиляции у ванны рамного фильтра со специальным материалом, поглощающим пары и аэрозоли. Периодически дан-

ный материал промывается водой и образующие промывные воды сбрасываются на очистные сооружения.

С целью ликвидации сбросов аэрозолей и паров от ванн травления и активации в новом оборудовании Ц 93 установлен пенный абсорбер (рис. 4).



Рисунок 4 - Пенный абсорбер

Образующие при работе данного абсорбера промывные воды сбрасываются на очистные сооружения.

Наша цель - по всем цехам в действующем оборудовании установить рамные фильтры со специальным абсорбирующим материалом. Новое оборудование при поставке должно иметь и рамные фильтры в вентиляции, и пенные абсорберы.

Поступление вредных веществ в окружающую среду с осадками очистных сооружений. Ранее я сообщал о том, что нами запущены в эксплуатацию три комплекса локальных очистных сооружений. Остановлюсь подробнее на данной теме, так как считаю, что ещё на стадии выбора технологии очистки стоков от ионов тяжёлых металлов необходимо знать, как будут **утилизироваться образующиеся осадками (шламы)**! Выбранная в 1996 г на МТЗ технология наработка коагулянта электрохимическим способом (получение ферроферрогидрозоля ФФГ) имеет высокую эффективность очистки вод от ионов тяжёлых металлов и позволила получать в процессе очистки сточных вод гальванического производства осадки (шламы) очистных сооружений 3-го класса опасности, которые далее используются в качестве сырья для керамического производства, в частности при производстве керамзита. Однако 3-й класс опасности шламов требует наличия у предприятия- переработчика лицензии и приводит к значительному

удорожанию переработки шлама. Проведённая совместно с кафедрой неорганической химии БГТУ (Ещенко Л.С.) работа по доработке технологии очистки позволила полученный осадок перевести в продукт технический «Ферригидроксид» (ФГО). ФГО представляет собой пастообразный материал, обладающий сорбционными, коагуляционными свойствами и флюсующим действием. На продукт разработаны и зарегистрированы технические условия (ТУ ВУ 101483199.563).

Данный продукт ФГО не взрывоопасен, не пожароопасен и успешно используется в качестве флюсующей добавки при производстве керамических и строительных материалов и не требуется лицензии для его переработки, так он уже является вторичным сырьём.

Полученные в процессе очистки сточных вод гальванического производства осадки (шламы) могут иметь разную степень влажности (от 40 до 90%) в зависимости от оборудования для удаления влаги.

На всех комплексах очистки сточных вод первоначально были установлены барабанные вакуум-фильтры, которые позволяют при оптимальных условиях иметь влажность осадка минимально 92%. С целью уменьшения влажности осадка нами в МСЦ-3 произведена замена барабанного вакуум-фильтра на фильтр-пресс (рис. 4), что позволило получить осадок (кек) с влажностью 80%.

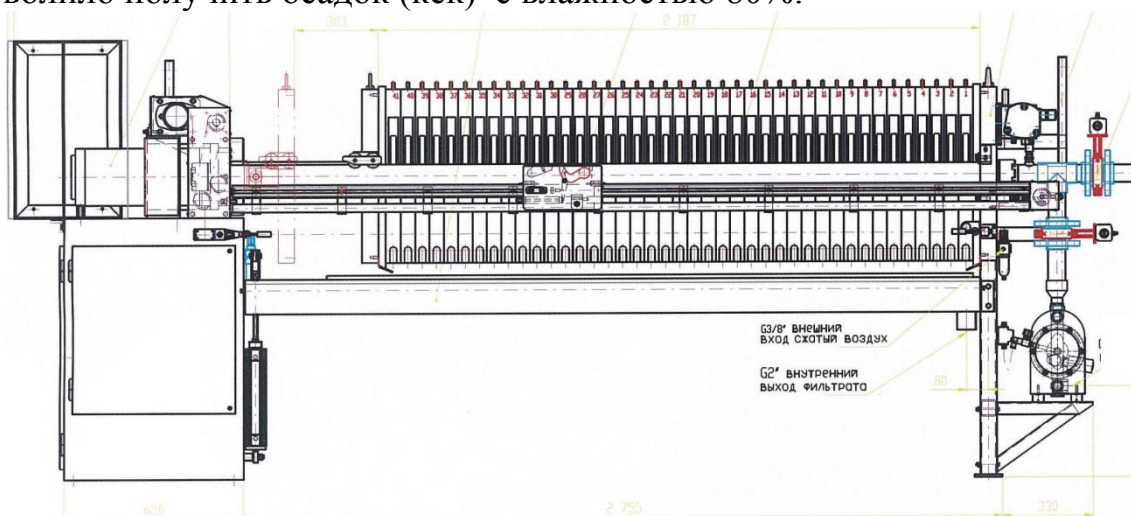


Рисунок 4 - Фильтр-пресс

Две станции в ближайшее время планируется модернизировать для улучшения работы системы управления и уменьшения влажности шлама и значит, количества получаемого осадка, который мы передаём на утилизацию на ОАО Радошковичский керамический завод.

За 2015 год передано 70 тонн продукта ФГО.

В заключении, хотелось бы отметить что, не смотря на сложное финансовое положение ОАО «МТЗ» мы постепенно и целенаправленно решаем экологические задачи в области гальванопроизводства.

**РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ
И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ NCM CHROME С ПОВЫШЕННОЙ
МИКРОТВЕРДОСТЬЮ, ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬЮ,
КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ, ПОЛУЧЕННЫХ
ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ-СУСПЕНЗИЙ, СОДЕРЖАЩИХ
НАНОУГЛЕРОД**

Использование химико-гальванических методов нанесения композиционных покрытий с включением второй фазы в виде нанобъектов из электролитов-суспензий позволяет эффективно управлять составом и свойствами полифункциональных покрытий. Это прежде всего касается полифункциональных хромовых покрытий.

Разработанная технология NCM Chrome покрытий позволяет наносить их на все марки углеродистых и нержавеющей сталей, медь и медные сплавы, деформируемые сплавы алюминия и сплавы алюминия с повышенным содержанием кремния, различные марки чугуна. Необходимо отметить, что электролит хромирования NCM Chrome обладает минимальной растравливающей способностью к покрываемым материалам, поэтому очень подходит для хромирования меди, сплавов на основе меди, алюминия, сплавов алюминия. При хромировании в таких случаях происходит минимальное загрязнение электролита ионами металлов деталей, подвесочных приспособлений. В связи с этим возможна прецизионная обработка изделий.

Среди используемых электролитов хромирования, электролит NCM Chrome обладает минимальным обобщённым критерием экологической опасности, требуется пониженный расход воды на промывку, пониженный вынос основных компонентов.

Выход по току, особенно при повышенных плотностях тока достигает 23,5-25%. При хромировании NCM Chrome требуются минимальные затраты электроэнергии на стабилизацию температурного режима.

В зависимости от вида и необходимых свойств хромового покрытия используются температурные режимы от 50°C до 75°C, стационарные и нестационарные токовые режимы при плотностях тока от 15А/дм² до 100 А/дм² при протоке электролита для получения одно-, двух-, трёхслойных, в том числе сверхтонких покрытий NCM Chrome.

Процесс нанесения твердого, износостойкого, коррозионностойкого и декоративного покрытия NCM Chrome осуществляется в двух вариантах:

1. Добавка «NCM Chrome S» вносится в свежеприготовленный раствор хромового ангидрида, концентрацией до 170-180 г/л.
2. Добавка «NCM Chrome St» вносится в свежеприготовленный или существующий на предприятии стандартный электролит хромирования.

Технологические, эксплуатационные и экологические преимущества NCM Chrome:

- отсутствие фторсодержащих компонентов;
- снижение расхода и концентрации хромового ангидрида в электролите на 30-35%;
- снижение выноса электролита с технологическими спутниками и вентиляционными выбросами на 45-55%;
- отсутствие необходимости использования дополнительных пенообразователей и брызгоуловителей в результате снижения размера пузырьков газообразных электродных продуктов и поверхностного натяжения зеркала электролита;
- согласованность с электролитами, не содержащими фторидов;
- возможны рециркуляция и электрохимическая регенерация электролита.

Основные свойства преимущества покрытий NCM Chrome

1. Высокая термо- и химическая стабильность добавки «NCM».
2. Диапазон скорости хромирования от 0,4 до 1,5 мкм/мин. Сокращение времени хромирования по сравнению со стандартным электролитом на 40-55%.
3. Снижение затрат электроэнергии на 30-40% по сравнению со стандартным электролитом хромирования.
4. Высокая рассеивающая способность электролита и распределение металла по макро- и микропрофилю (рис.1).



Рисунок 1 - Изменение рассеивающей способности электролита хромирования в зависимости от концентрации НУМ-А в электролите ($i_k = 50 \text{ А/дм}^2$, $T = 55^\circ\text{C}$)

5. Обеспечение необходимой микротрещеноватости, мелкой кристалличности. Поперечные шлифы покрытия NCM Chrome представлены на рис.2.

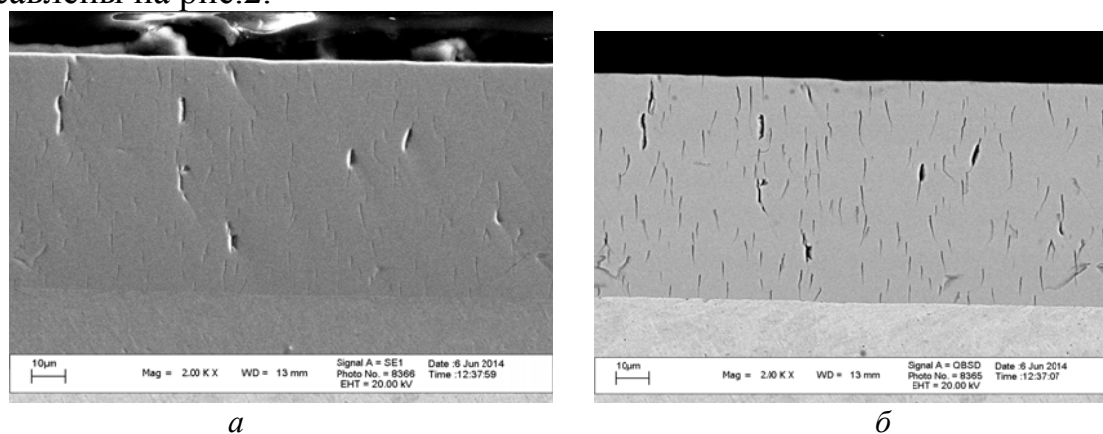


Рисунок 2 - Поперечные шлифы покрытия NCM Chrome.
Обычные электроны (а) и вторичные электроны (б)

6. Диапазон изменения микротвердости от 670-850 HV0.1 при температуре 68-75°C и 950-1370 HV0.1 при температуре 54-58°C. Увеличение плотности тока от 15 А/дм² до 100 А/дм² повышает микротвердость покрытий.

7. Коэффициент сухого трения (рис. 3) хромового покрытия NCM Chrome, индентор Ст40, твердый сплав ВК-6 составляет 0,05-0,07, что обеспечивает высокое сопротивление коррозионному истиранию.

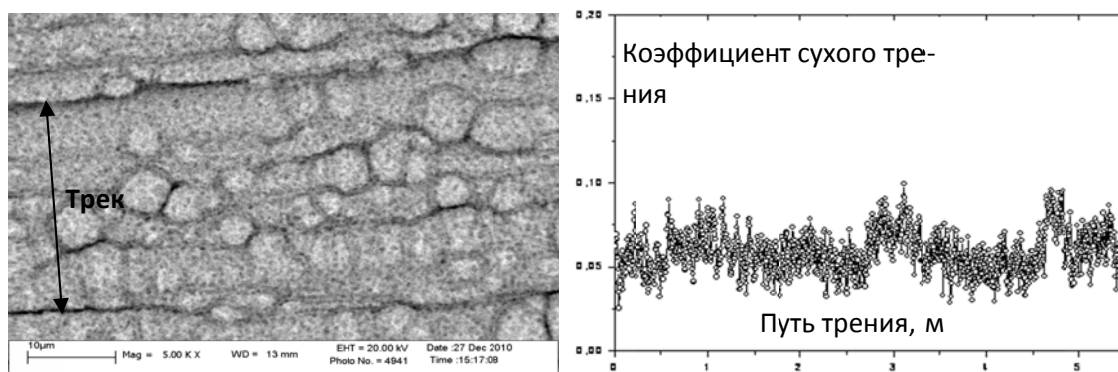


Рисунок 3 - Измерение коэффициента сухого трения пары Ст-40 – покрытие NCM Chrome на трибометре ТАУ-1М, по методу «палец-поверхность»

Равномерное распределение нанокремнезема в поверхностном слое покрытия NCM Chrome способствует снижению напряженности и коэффициента сухого трения и может выступать в качестве твердой смазки, заполняя пустоты и неровности, создавая самовосстанавливающуюся систему.

В качестве характеристики однородности распределения наноразмерных включений выступает карта распределения сетчатой

структуры в покрытии с изолиниями, где координатам точки на карте соответствует местоположение одного из тридцати пяти изображений скола, а значение присваивается в соответствии с процентным содержанием интересующей структуры на данном изображении.

Сетчатая структура поверхности скола покрытия NCM Chrome, отражающая наличие внедренных углеродных нанобъектов, наблюдается преимущественно вблизи стальной основы детали. При этом доля, которую составляет площадь поверхности скола покрытия, занимаемая сетчатой наноструктурой, изменяется при смещении вдоль толщины покрытия (рис. 4).

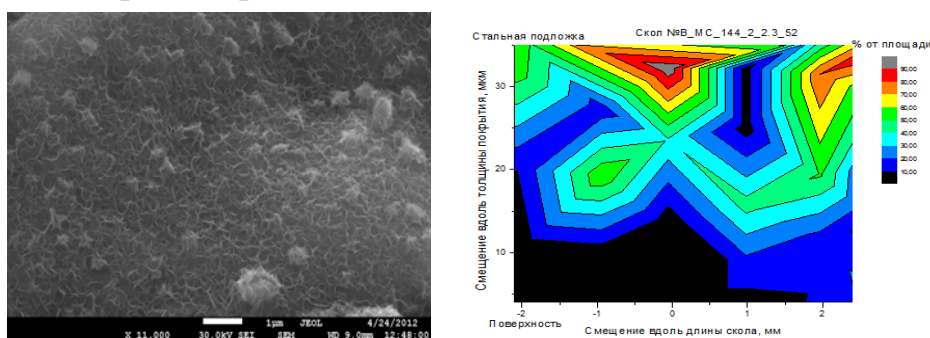


Рисунок 4 - Карта содержания наноразмерной структуры на поверхности скола покрытия (исследования метрологического центра «Роснано»)

8. Повышенная стойкость к термоударам.

Покрытие NCM Chrome сохраняет структуру при многочисленных термоударах (рис. 5).

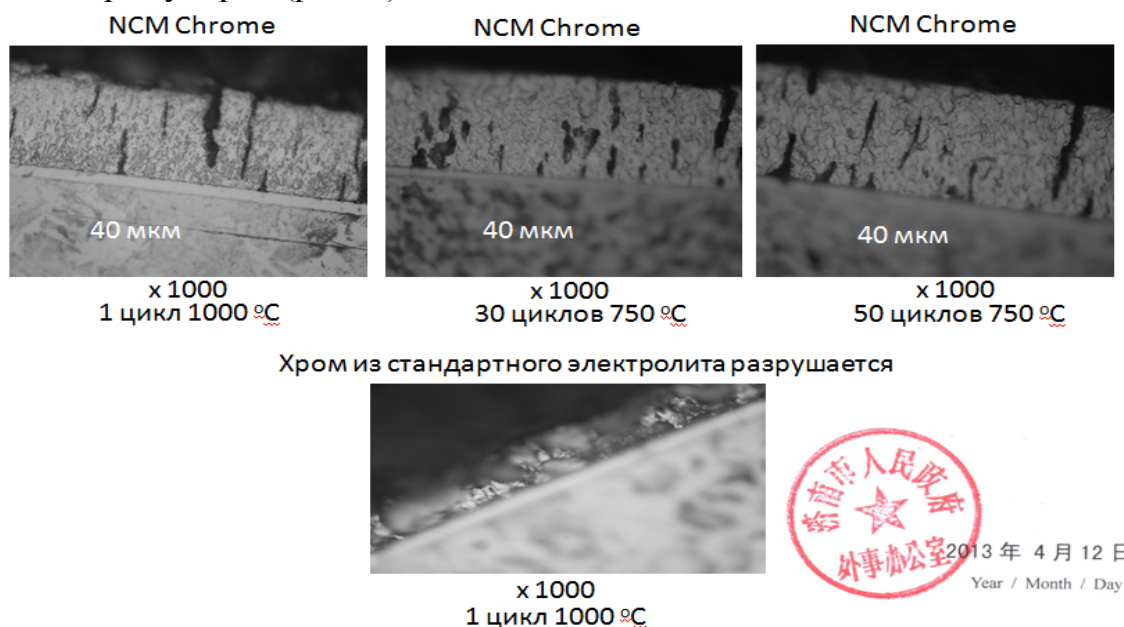


Рисунок 5 - Микрофотографии поперечных шлифов покрытий NCM Chrome в сравнении со стандартным электролитом хромирования (исследования Jinan Jingnuo Scientific Co., Ltd. , Shandong , China)

9. Низкая пористость и высокая антикоррозионная стойкость.

Крупногабаритные элементы запорной арматуры нефте- и газопроводов проходят 100%-й контроль пористости методом паст (на самих изделиях) и методом наложения фильтровальной бумаги (на образцах-свидетелях) по ГОСТ 9.302-88. При толщине покрытия 40-50 мкм пористость отсутствует (рис. 6).

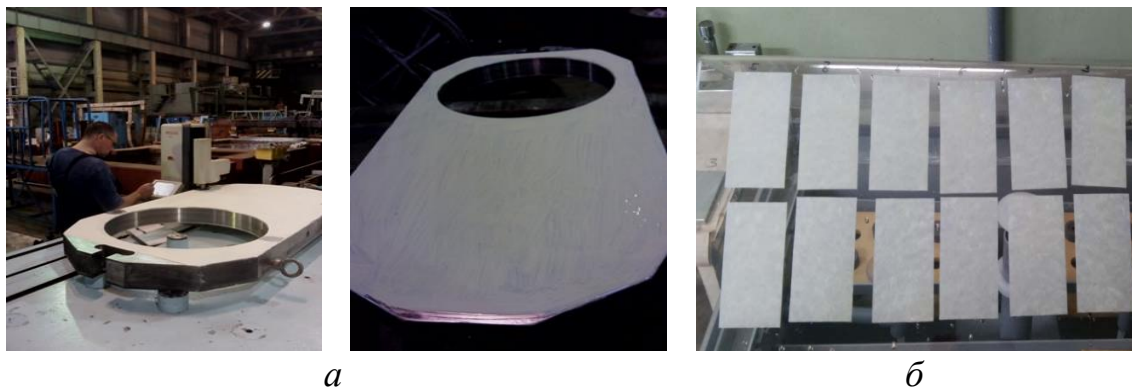


Рисунок 6 - Контроль пористости по всей поверхности методом паст (а) и методом наложения фильтровальной бумаги (б) ГОСТ 9.302-88 (исследования ЗАО «Тяжпромарматура», РФ)

Коррозионные испытания показывают, что одностойное покрытие толщиной 35-37 мкм выдерживает более 180 ч в камере 5%-го соляного тумана при температуре 35 °С.



Рисунок 7 - Испытания в камере 5%-го соляного тумана при температуре 35 °С. (исследования Xuzhou XuDong Hidrulic Component Co., Ltd, XCMG, China)

В настоящее время отработаны технологии нанесения двухслойных покрытий NCM Chrome общей толщиной от 30 до 80 мкм. Двухслойные покрытия толщиной 50 мкм в камере кислотного соляного тумана при температуре 50 °С выдерживают 126 ч до появления первых следов коррозии.

Технология хромирования NCM Chrome в течение 5-и лет успешно используется в России, Китае, Южной Корее, Тайване, Бол-

гории и других странах при нанесении полифункциональных хромо-вых покрытий на автошток, элементы гидроцилиндров, проточные камеры насосов для нефти, прессформы для различных пластмасс, различные детали текстильной индустрии (Китай), кристаллизаторы для непрерывной разливки стали, крупногабартные шибера-задвижки и др. специальные изделия. Особыми декоративными и износостой-кими свойствами обладают наноструктурированные тонкие покрытия NCM Chrome до 1 мкм на полированных нержавеющей стали для со-временных дизайнерских решений отделочных конструкций различ-ных габаритов для внутреннего и наружного использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дроздович, В.Б. Ресурсосберегающая технология нанесения и свойства NCM Chrome покрытий с повышенной микротвердостью, термостабильностью полученных из электролитов–суспензий, содер-жащих нанокремнезем / В.Б. Дроздович, М.И. Осьмаков, В.А. Кохия, А.В. Костюкевич // Материалы II Международного технологического форума «Инновации. Технологии. Производство» 23-25 марта 2015 г. г. Рыбинск, Ярославская область.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Богуш Н.В., Кузьмар И.И.</i> Особенности формирования функциональных покрытий серебро-оксиды рения.....	4
<i>Стефанович В.А., Борисов С.В., Стефанович А.В.</i> Легирование наплавленных покрытий хромом, никелем и медью, полученных из борированной проволоки.....	7
<i>Гурченко П.С., Булойчик И.А.</i> Реализация процесса диффузионного цинкования в цикле термической обработки крепежных изделий.....	9
<i>Смирнов А.Г.</i> Разработка электрохимической технологии и программно-аппаратных средств для формирования наноструктурированных функциональных покрытий дисплейных и оптоэлектронных устройств нового поколения.....	13
<i>Перевозников С.С., Позняк С.К., Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В., Грабчиков С.С.</i> Электрохимическое осаждение многослойных покрытий висмут/медь и изучение защитных свойств радиационных экранов на их основе.....	18
<i>Шендюков В.С., Цыбульская Л.С.</i> Модифицирование электролита и оптимизация условий электроосаждения покрытий Ni–Fe.....	22
<i>Левицкий И. А., Позняк А. И., Кичкайло О. В.</i> Утилизация осадков сточных вод при получении стекловидных материалов.....	27
<i>Шутова А.Л., Прокопчук Н.Р., Сабадах Е.Н.</i> Одно- и двухупаковочные алкидные лакокрасочные материалы, модифицированные наноразмерными добавками.....	31
<i>Акулич Н.Е., Наркевич О. Н. Жарский И.М., Иванова Н.П.</i> Исследование защитной способности и коррозионной стойкости пассивных пленок на цинке.....	34
<i>Жилинский В.В., Черник А.А., Богомазова Н.В., Безбородов В.С.</i> Двухстадийная технология формирования сегментных алюминиевых структур для жидкокристаллических устройств.....	38
<i>Кукареко В.А., Кононов А.Г., Цыбульская Л.С., Перевозников С.С., Пуровская О.Г.</i> Исследование структурно-фазового состояния и трибомеханических характеристик электро-осажденных покрытий никель–фосфор, отожженных при различных температурах упрочнения.....	42
<i>Черник А.А., Антихович И.В., Жарский И.М.</i> Электрохимическое осаждение никелевых и композиционных никелевых покрытий из тартратных электролитов.....	46
<i>Воробьева Т.Н., Шуляк А.С., Кобец А.В., Конаков А.О., Врублевская О.Н.</i> Влияние наночастиц SnO ₂ и SiO ₂ на закономерности осаждения и свойства медных покрытий на изделиях из активных металлов.....	50
<i>Матыс В.Г., Поплавский В.В.</i> Модифицированные гальванические покрытия на сталях, гальванически совместимые с алюминиевым сплавом Д16.....	54
<i>Ашуйко А.В., Иванова Н.П., Кандидатова И.Н., Малашинок И.Е., Чепрасова В.И.</i> Получение антикоррозионных пигментов из отработанных растворов гальванических производств.....	59
<i>Гиро А.М., Глушков А.А.</i> Лабораторный программно-управляемый источник импульсного тока с высоким выходным напряжением.....	62

<i>Судас А.А., Крышалолич А.К.</i> Автоматическая гальваническая линия никелирования и нанесения покрытия олово-висмут.....	66
<i>Алексеев Ю.Г., Нисс В.С., Королёв А.Ю., Паришито А.Э., Сорока Е.В.</i> Разработка и исследование процессов биполярного импульсного электрохимического полирования.....	75
<i>Нисс В.С., Алексеев Ю.Г., Сорока Е.В., Паришито А.Э., Королёв А.Ю.</i> Разработка импульсного биполярного источника питания для электрохимической обработки.....	80
<i>Кистень М.Н.</i> Выпрямители для гальванических производств с микро-процессорным управлением.....	84
<i>Карпович Д.С., Суша О.Н., Михайлов В.Б., С.Д. Латушкина</i> Влияние температурных полей на распределение напряжений для дереворежущего инструмента.....	88
<i>Карпович Д.С., Князева Н.В., Карпович С.И., Тихомиров С.Г., Пятаков Ю.В.</i> Математическое моделирование тепловых процессов как распределенных объектов.....	91
<i>Константинов В.М., Гегеня Д.В.</i> Термодиффузионное цинкование в смесях на основе гартцинка.....	95
<i>Пилейко С.В.</i> Электрохимическое окрашивание анодно-оксидных плёнок в оловосодержащих электролитах.....	98
<i>Шаплыко В.В., Красовский А.В., Колтович В.А., Дежкунов Н.В.</i> Факторы, влияющие на воспроизводимость кавитационных режимов при ультразвуковой интенсификации гальванических техпроцессов.....	103
<i>Дежкунов Н.В., Федоринчик М.П., Красовский А.В., Шаплыко В.В., Колтович В.А.</i> Метод и прибор для контроля режима озвучивания при ультразвуковой интенсификации гальванических техпроцессов.....	107
<i>Базин М.Г., Добровольскис П.</i> Усовершенствование составов электролитов для нанесения гальванических покрытий.....	110
<i>Червяков А. А.</i> Организация локального износостойкого хромирования крупных чугунных штампов глубокой вытяжки.....	114
<i>Лось А.И.</i> Опыт решения экологических вопросов гальванического производства на ОАО «МТЗ».....	116
<i>Дроздович В.Б., Костюкевич А.В.</i> Ресурсосберегающая технология нанесения и свойства покрытий NCM Chrome с повышенной микротвердостью, термостабильностью, коррозионной стойкостью, полученных из электролитов-суспензий, содержащих нанокремнезем.....	121

Научное издание

**СОЗДАНИЕ НОВЫХ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ
ДЕЙСТВУЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ И ОБОРУДОВАНИЯ
НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ И ИХ ЗАМЕЩАЮЩИХ
ПОКРЫТИЙ**

**Материалы 5-го Республиканского
научно-технического семинара**

В авторской редакции
Ответственный за выпуск Е.О. Черник
Компьютерная верстка Е.О. Черник
Усл. печ. л. 6,9. Уч.-изд. л. 7,08.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.